

DOCKET NO: U 015200-1  
SERIAL NO.: 10/849,497

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-213044

(43)Date of publication of application : 07.08.2001

(51)Int.Cl.

B41M 5/00  
B41J 2/01

(21)Application number : 2000-026183

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 03.02.2000

(72)Inventor : KAGA MAKOTO

### (54) IMAGE FORMING METHOD FOR INK JET RECORDING MATERIAL

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an image forming method for providing a coated layer after image recording on the surface of an ink jet recording material having a void layer, and more in detail, also improving glossiness and image storage properties.

SOLUTION: In the image forming method for the ink jet recording material, an image is formed by using an ink containing an ink solvent and a coloring material on the surface of the ink jet recording material with the void layer containing inorganic particles of the average particle diameter of 100 nm or less formed on a substrate, and then the void layer and an image forming surface are coated with a coated layer of the oxygen permeable rate of 1(one) or less to the substrate.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] The image formation approach of the record ingredient for ink jets characterized by covering this opening layer and an image formation front face with the enveloping layer whose oxygen transmission ratio to a base material is less than one after carrying out image formation in the ink which contains an ink solvent and color material in the record material-list side for ink jets which has the opening layer in which a mean diameter contains a non-subtlety particle 100nm or less on a base material.

[Claim 2] The image formation approach of the record ingredient for ink jets according to claim 1 that the coat liquid for forming this enveloping layer after the image formation using the ink containing an ink solvent and color material in the image formation approach which gives the enveloping layer which covers an opening layer and an image formation front face is characterized by being breathed out by the ink jet recording apparatus.

[Claim 3] The image formation approach of the record ingredient for ink jets according to claim 1 characterized by giving this enveloping layer by the hot printing method through a heat-resistant film after the image formation using the ink containing an ink solvent and color material in the image formation approach which gives the enveloping layer which covers an opening layer and an image formation front face.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the image formation approach of the record ingredient for ink jets of having improved lightfastness, indoor tenebrescence nature, and gloss, in detail about the image formation approach of the record ingredient for ink jets (it is also only henceforth called a record ingredient) which gives an after [ image recording ] enveloping layer to the ink jet record material-list side which has an opening layer.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although ink jet record makes the minute drop of ink fly by various working principles, is made to adhere to a record ingredient and performs image formation, such as an image and an alphabetic character, it has the advantage that a high speed, the low noise, multiple-color-izing, etc. are comparatively easy.

[0003] Moreover, high-definition-izing for which the film photo of an ink jet print is pressed, and low-pricing of equipment are accelerating the spread further by technical progress in recent years.

[0004] However, on the other hand, at the time of preservation of a record ingredient, an image recording part starts discoloration and tenebrescence by light or the atmospheric-air component, or has generating of the blot by contact in water, and the fault that in addition degradation of gloss arises, it is related with the amelioration technique, and many technical disclosure is made by until.

[0005] The technique which gives an enveloping layer on the front face of a record object after image recording is indicated to the above-mentioned fault. For example, the technique in which the lightfastness of a record image is improved is indicated by giving the bright film which contains methacrylic acid methylester in JP,8-252985,A on a formation image. Moreover, it is indicated by the technique which carries out the laminating of the resin which specified light transmittance and thickness after image recording to JP,8-258372,A that gloss, a water resisting property, oilproof, etc. are improved.

[0006] It is indicated by the technique which carries out hot printing of the overcoat resin layer which consists of thermoplastics after ink jet image recording to JP,8-174989,A that the homogeneity of gloss, a water resisting property, etc. are improved. Moreover, it is shown to JP,8-118784,A by by giving the protection enveloping layer by grant and UV irradiation of ultraviolet-rays hardening resin after ink jet record that lightfastness is improved.

[0007] It is known by giving an enveloping layer to the front face after the above ink jet image formation that lightfastness, gloss, etc. will be improvable. On the other hand, the so-called indoor tenebrescence which starts strange tenebrescence poses a problem by leaving an ink jet record image in the interior of a room after a print. When an enveloping layer was only given as a result of examination of this invention person, it became clear for coexistence of lightfastness, indoor tenebrescence and the so-called image robustness, and gloss to be difficult with the conventional technique.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] After carrying out image recording of the object of

this invention to an ink jet record ingredient, it is by giving an enveloping layer to offer the image formation approach of the record ingredient for ink jets which enables amelioration of lightfastness, indoor tenebrescence nature, and gloss.

[0009]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned object of this invention was attained by the following configurations.

[0010] 1. Image formation approach of record ingredient for ink jets characterized by covering this opening layer and image formation front face with enveloping layer whose oxygen transmission ratio to base material is less than one after carrying out image formation in ink which contains ink solvent and color material in record material-list side for ink jets which has opening layer in which mean diameter contains non-subtlety particle 100nm or less on base material.

[0011] 2. Image formation approach of record ingredient for ink jets given [ said ] in 1 term that coat liquid for forming this enveloping layer after image formation using ink containing ink solvent and color material in image formation approach which gives enveloping layer which covers opening layer and image formation front face is characterized by being breathed out by ink jet recording apparatus.

[0012] 3. Image formation approach of record ingredient for ink jets given [ said ] in 1 term characterized by giving this enveloping layer by hot printing method through heat-resistant film after image formation using ink containing ink solvent and color material in image formation approach which gives enveloping layer which covers opening layer and image formation front face.

[0013] Although the effect by the oxygen of a formation image is reduced and surely indoor tenebrescence nature etc. is improved by usually making the oxygen permeability of an enveloping layer low as a result of this invention person's repeating examination about amelioration of the image shelf life of the record ingredient for ink jets Sufficient effectiveness was not accepted to the lightfastness which is a factor with important image shelf life only by controlling the oxygen permeability of an enveloping layer, but it became clear that there was an enveloping layer configuration compound which deteriorates rather. Then, this invention person newly found out that relation with the oxygen permeability of the base material which the object is not attained only by controlling oxygen permeability, but is used by the enveloping layer independent was very important, as a result of inquiring wholeheartedly to the above-mentioned technical problem. That is, a new technique compatible in lightfastness and indoor tenebrescence nature for the first time was resulted in a header and this invention by setting an oxygen permeability ratio less than to one to a base material.

[0014] Hereafter, this invention is explained to a detail. It is required for the ink jet record ingredient concerning this invention to form the opening layer which has ink maintenance ability, and this opening layer is mainly formed of the flocculation of a hydrophilic binder and a non-subtlety particle.

[0015] Conventionally, various the approaches of forming an opening into a coat are learned. For example, the uniform coating liquid containing two or more sorts of polymers is applied on a base material. How to make carry out phase separation of these polymers mutually in a desiccation process, and form an opening. The coating liquid containing a solid-state particle and a hydrophilic property, or a hydrophobic binder is applied on a base material. How to immerse in the liquid containing water or a suitable organic solvent in an ink jet record form, make dissolve a solid-state particle, and produce an opening after desiccation, After applying the coating liquid containing the compound which has the property which foams at the time of coat formation, The approach of making this compound foam in a desiccation process, and forming an opening into a coat and the coating liquid containing a porosity solid-state particle and a hydrophilic binder are applied on a base material. How to form an opening between the inside of a porosity particle, or a particle, the solid-state particle which has the volume more than equivalent weight (preferably 1.0 or more times) in general to a hydrophilic binder — and — or, although the approach of applying the coating liquid containing a particle oil droplet and a hydrophilic binder on a base material, and producing an opening between solid-state particles etc. is learned In this invention,

it is the description to be formed when mean particle diameter makes an opening layer contain various inorganic solid-state particles 100nm or less.

[0016] As a non-subtlety particle used for the above-mentioned object, white inorganic pigments, such as precipitated calcium carbonate, whiting, a magnesium carbonate, a kaolin, clay, talc, a calcium sulfate, a barium sulfate, a titanium dioxide, a zinc oxide, zinc hydroxide, zinc sulfide, zinc carbonate, a hydrotalcite, aluminum silicate, the diatom earth, a calcium silicate, a magnesium silicate, synthetic amorphous silica, colloidal silica, an alumina, a colloidal alumina, pseudo-boehmite, an aluminum hydroxide, a lithopone, a zeolite, and a magnesium hydroxide, etc. can be mentioned, for example

[0017] The mean particle diameter of a non-subtlety particle observes the particle which appeared in the cross section and front face of the particle itself or an opening layer with an electron microscope, and is called for as the arithmetic average value (individual number average) in quest of the particle size of the particle of 1000 arbitration. The particle size of the particle of each [ here ] is expressed with the diameter when assuming a circle equal to the projected area.

[0018] Considering viewpoints, such as manufacture by the high image formation, the clear image recording, and the low cost of concentration, it is desirable to use the solid-state particle chosen from a silica and an alumina, or hydrated alumina as a solid-state particle.

[0019] Although the silica compounded as a silica by the silica, the colloidal silica, or the gaseous-phase method compounded with the usual wet method is used preferably As a particle silica especially used preferably in this invention The particle silica compounded by colloidal silica or the gaseous-phase method is desirable. Since big and rough floc is hard to be formed when it adds to the cationic polymer high voidage is not only obtained, but used in order to fix a color, the particle silica compounded by the gaseous-phase method especially is desirable. Moreover, an alumina or hydrated alumina may be crystallinity, may be amorphous, and can use the thing of the configuration of arbitration, such as an infinite form particle, a spherical particle, and a needlelike particle. As for the particle of this invention, it is desirable that it is in the condition that particle dispersion liquid before mixing with a cationic polymer were distributed to the primary particle.

[0020] In order to acquire the effectiveness of this invention, as for the non-subtlety particle on a base material, it is desirable that the particle size is 100nm or less. For example, in the case of the above-mentioned gaseous-phase method particle silica, the mean particle diameter (particle size in the dispersion-liquid condition before painting) of the primary particle of the non-subtlety particle distributed in the state of the primary particle has a desirable thing 100nm or less, and 4-50nm is 4-20nm most preferably.

[0021] As a silica compounded by the gaseous-phase method used most preferably the mean particle diameter of a primary particle is 4-20nm, Aerosil of Japanese Aerosil is marketed, for example. This gaseous-phase method particle silica can be underwater distributed to a primary particle comparatively easily by carrying out attraction distribution easily by the jet stream inductor mixer for example, by Mitamura Riken Industries etc.

[0022] Although the cationic polymer used in order to improve the water resisting property of the image obtained is [ that there is especially no definition ] usable, the mass average molecular weight of especially a desirable thing is the thing of 2000-100,000.

[0023] A cationic polymer is a polymer which has a quarternary-ammonium-salt radical preferably, and is a copolymer with 1 or 2 or more monomers which the homopolymer of the monomer which has a quarternary-ammonium-salt radical preferably especially, or others may copolymerize.

[0024] Particle dispersion liquid and a cationic polymer water solution are mixed, and a hardening agent is added before distributing.

[0025] A thing well-known as a hardening agent can be used, and it is the compound which promotes the reaction of different radicals which a hydrophilic binder, the compound which has the radical which can react, or a hydrophilic binder generally has, and according to the class of hydrophilic binder, it chooses suitably and is used. as the example of a hardening agent — for example, an epoxy system hardening agent (diglycidyl ethyl ether —) Ethylene glycol diglycidyl

ether, 1,4-butanediol diglycidyl ether, A 1, 6-diglycidyl cyclohexane, N, and N-diglycidyl-4-glycidyoxy aniline, Sorbitol polyglycidyl ether, glycerol polyglycidyl ether, etc., An aldehyde system hardening agent, an activity halogens (formaldehyde, glyoxal, etc.) system hardening agent (2, 4-dichloro-4-hydroxy - 1, 3, 5, -s-triazine, etc.), Although an activity vinyl system compound, way acids (1, 3, 5-tris acryloyl-hexahydro-s-triazine, bisvinyl-sulfonyl methylether, etc.) and the salt of those, way sand, aluminum alum, etc. are mentioned, a boric acid or its salt is the most desirable.

[0026] As for the total amount (void volume) of an opening, in an opening layer, it is desirable that it is 20ml or more per two 1m of record forms. Although ink absorptivity is good when void volume is less than two 20 ml/m, and there are few amounts of ink at the time of printing, if the amount of ink increases, ink is not absorbed thoroughly, but image quality will be reduced or it will be easy to produce problems, such as producing drying delay.

[0027] Although especially the upper limit of void volume is not restricted, it is required to set thickness of an opening layer to 50 micrometers or less in general, in order not to worsen the physical property of coats, such as a crack, and it is difficult to make void volume into two or more 40 ml/m, considering this point.

[0028] Setting to this invention, void volume is J.TAPPI. Paper pulp test method It is expressed with the amount of liquid transition in absorption time amount 2 seconds (ml/m<sup>2</sup>) when it measures by the approach indicated by the liquid absorptivity test method (Bristow law) of No.51 -87 paper and the paper board. In addition, in order to make distinction of a measuring-plane product easy, less than 2% of water soluble dye may be made to contain by the above-mentioned measuring method, although pure water (ion exchange water) is used for measurement.

[0029] In an opening layer, the void volume to solid content capacity is called voidage. In this invention, it is desirable at the point that making voidage especially into 200% or more 150% or more does not thicken thickness superfluously, and it can form an opening efficiently. Although the upper limit of voidage generally receives constraint from the reinforcement and film formation nature of a coat, it is desirable that it is usually less than 400%.

[0030] In order for using suitably paper base materials, such as the base material used for an ink jet record form from the former, for example, a regular paper, art paper, coat paper, and a cast-coated paper, a plastic base material (transparence base material), the paper base material that covered both sides with polyolefine, the compound base material which stuck these as a base material concerning this invention to obtain a clear image by higher concentration, it is desirable to use the hydrophobic base material with which liquid ink does not permeate into a base material.

[0031] The thing of a property which bears the radiant heat when the film which consists of ingredients, such as polyester system resin, diacetate system resin, triacetate system resin, acrylic resin, polycarbonate system resin, polyvinyl chloride system resin, polyimide system resin, cellophane, and celluloid, being mentioned as a transparence base material, for example, and being used as an OHP especially is desirable, and especially polyethylene terephthalate is desirable. As thickness of such a transparent base material, about 10-200 micrometers is desirable. It is desirable from an adhesive viewpoint of an opening layer, a backing layer, and a base material to prepare a well-known under-coating layer in an opening layer [ of a transparence base material ] and backing layer side.

[0032] Moreover, the so-called White pet which comes to add white pigments to the resin coat paper (the so-called RC paper) which has the polyolefin resin enveloping layer which added white pigments etc. at least to one side of a base paper as a base material used when there is no transparent need, for example, and polyethylene terephthalate is desirable.

[0033] It is desirable to perform corona discharge treatment, undercoating processing, etc. to a base material in advance of spreading of an opening layer for the object, such as to enlarge bond strength of the above-mentioned base material and an opening layer. Furthermore, the record form of this invention does not necessarily need to be colorlessness, and may be a colored record form.

[0034] In photograph image quality, near and especially since the image of high quality is moreover obtained by low cost, as for a record image, it is desirable to use the paper base

material which laminated both sides of a stencil base material with polyethylene in the ink jet record form of this invention. The paper base material laminated with such polyethylene is explained below.

[0035] The stencil used for a paper base material uses wood pulp as the main raw material, and, in addition to wood pulp, paper making is carried out using synthetic fibers, such as synthetic pulps, such as polypropylene, or nylon, and polyester, if needed. Although both LBKP, LBSP, NBKP, NBSP LDP and NDP LUKP and NUKP can be used as wood pulp, it is desirable to use more many [ for a staple fiber ] LBKP, NBSP(s), LBSP(s), and NDP(s) and LDP(s). However, it reaches LBSP or below 70 mass % of the ratio of LDP is desirable more than 10 mass %.

[0036] The pulp which chemical pulp with few impurities (sulfate pulp and sulfite pulp) was preferably used for the above-mentioned pulp, and performed bleaching processing, and raised the whiteness degree is also useful.

[0037] In a stencil, flexible-ized agents, such as moisture hold-back agents, such as paper reinforcing agents, such as white pigments, such as sizing compounds, such as a higher fatty acid and an alkyl ketene dimer, a calcium carbonate, talc, and titanium oxide, starch, polyacrylamide, and polyvinyl alcohol, a fluorescent brightener, and polyethylene glycols, a dispersant, and the 4th class ammonium, etc. can be added suitably.

[0038] The freshness of the pulp used for paper making has desirable 200–500ml by convention of CSF, and 30 thru/or 70% have the desirable sum of mass % of the 24-mesh residue and mass % of the 42-mesh residue as which the fiber length after beating is specified to JIS-P -8207. In addition, as for mass % of the four-mesh residue, it is desirable that it is below 20 mass %.

[0039] The basis weight of a stencil has 30 thru/or desirable 250g, and 50 thru/or especially its 200g are desirable. The thickness of a stencil has 40 thru/or desirable 250 micrometers.

[0040] After a paper-making phase or paper making, calender processing of the stencil can be carried out and it can also give the Takahira slippage. A stencil consistency has 0.7 thru/or common 1.2 g/m<sup>2</sup> (JIS-P -8118). Furthermore, stencil stiffness has 20 thru/or desirable 200g on the conditions specified to JIS-P -8143.

[0041] A surface sizing compound may be applied to a stencil front face, and the same sizing compound as the size which can be added among said stencil as a surface sizing compound can be used for it.

[0042] When measured by the hot water extraction method specified by JIS-P -8113, as for pH of a stencil, it is desirable that it is 5–9.

[0043] Although the polyethylene which covers a stencil front face and a rear face is mainly the polyethylene (LDPE) of a low consistency, and/or polyethylene (HDPE) of high density, a part of other LLDPE(s), polypropylene, etc. can be used for it.

[0044] As for especially the polyethylene layer by the side of an opening layer, what added the titanium oxide of a rutile or an anatase mold in polyethylene as widely performed by the photographic paper for photographs, and improved opacity and a whiteness degree is desirable. a titanium oxide content — polyethylene — receiving — usually — three to 20 mass % — it is four to 13 mass % preferably.

[0045] polyethylene coat paper can also use the object in which a mat side which performs the so-called mold attachment processing and is acquired with the usual photographic printing paper, and the silky surface were formed, by this invention, in case melting push appearance also of also using as glossy paper is carried out and it coats polyethylene on a stencil front face.

[0046] After preparing an opening layer and a back layer, the amount of the polyethylene used of the front flesh side of a stencil is damp and range whose 20–40-micrometer and back layer side the polyethylene layer by the side of an opening layer is usually 10–30 micrometers, although it is chosen so that the curl under highly humid may be optimized.

[0047] Furthermore, it is desirable that the coat paper base material has the following properties with the above-mentioned polyethylene.

[0048] Lengthwise Direction by Reinforcement Specified by :JIS-P -8113 in Hauling Strength 1. 2–30Kg, A lengthwise direction 2. tear reinforcement with desirable longitudinal directions being 1 thru/or 20kg by the convention approach by JIS-P -8116 10–200g, 3. compressibility >=98.1MPa4. surface Beck smoothness with 20 thru/or desirable longitudinal direction 200g : on

the conditions specified to JIS-P -8119, although 20 seconds or more are desirable as a glossy surface 5. surface roughness which may be less than [ this ] in the so-called mold attachment article : the surface roughness specified to JIS-B -0601 When it measures by the approach specified to JIS-P -8138, 6. opacity with desirable the maximum height being 10 micrometers or less per criteria die length of 2.5mm : 80% or more, L\* as which 85 - 98% is especially specified by :JIS-Z -8729 in desirable 7. whiteness, a\*, b\* L\*=80-95, a\*=-3+5, 8. surface glossiness with desirable it being b\*=-6+2 : As opposed to inside paper usually Water content of the paper in 10. with the desirable base material whenever [ Clerks upright / the conveyance direction of :record form / whose ] is 2/100 50-300cm whenever it is [ desirable 9. Clerks ] upright that the 60-degree specular gloss specified to JIS-Z -8741 is 10 - 95% : Two to 10 mass %, The approach of applying various kinds of hydrophilic layers prepared suitably if needed [, such as an opening layer, an under-coating layer, etc. of a record ingredient of 2 - 6 mass % this invention, ] preferably on a base material can be suitably chosen from a well-known approach, and can be performed. A desirable approach paints the coating liquid which constitutes each class on a base material, dries and is acquired. In this case, simultaneous spreading which can also apply more than two-layer simultaneously and substitutes all hydrophilic binder layers for one spreading especially is desirable.

[0049] As a spreading method, the extrusion coat method which uses a hopper the roll coating method, a rod bar coating method, the air-knife-coating method, a spray coating method, the curtain method of application, or given in a U.S. Pat. No. 2,681,294 official report is used preferably.

[0050] In invention concerning claim 1, it is the description that the ratio of the oxygen permeability of the enveloping layer to a base material is less than one, they are 0.8-0.001 preferably, and are 0.5-0.001 especially preferably. However, the class of compound applicable [ with selection of a base material ] to an enveloping layer will receive constraint inevitably.

[0051] With the oxygen permeability in this invention ANSI ( ) [ American National ] Standards Institute/ASTM It is the value measured by the approach indicated by D- 1434 law (Standard Test Methods for GAS TRANSMISSION RATE OF PLASTIC FILM AND SHEETING).

Furthermore, it isolates with the base material sheet which examines between two \*\* which enclosed oxygen gas (23 degrees C / 0% of relative humidity) according to Method of the above-mentioned specification in detail, and oxygen pressure of the same room is made into high voltage and low voltage, and it acts as the monitor of the transmission rate of gas by the allobar, and is measured. The sample examined needs to be put before a trial for at least 40 hours on the bottom of 23\*\*2 degrees C and the environment of 50\*\*5% of relative humidity.

[0052] As the grant approach of an enveloping layer, the approach of giving by the bar coating machine, the roll coater, the applicator, a spinner, etc. is mentioned. In invention concerning claim 2, it is the description to carry out using an ink jet recording device as the grant approach of an enveloping layer. Moreover, in invention concerning claim 3, it is the description to use the approach of carrying out superposition heating of the painting side of the heat-resistant film. which painted the overcoat layer with a recording surface, exfoliating a heat-resistant film, and giving an imprint overcoat layer.

[0053] Moreover, after enveloping layer grant, energy, such as heat, a wind, UV light, microwave, and infrared radiation, can be given to an enveloping layer front face if needed in order to promote desiccation and membrane formation.

[0054] Thermoplastics or thermofusion nature resin is mentioned as resin which forms an enveloping layer by heating membrane formation. For example, polyethylene, polypropylene, polyvinyl alcohol, a polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, polyvinyl acetate, polyethylene oxide, polyethylene terephthalate, ethylene / vinyl chloride copolymer, cumarone resin, ketone resin, butadiene resins, etc. are mentioned.

[0055] What hardens by UV irradiation and forms a transparent resin layer substantially as resin which forms an enveloping layer by optical exposure is desirable, for example, can form with the constituent which uses the prepolymer and polymerization initiator of ultraviolet-rays hardenability as a principal component. As a prepolymer of ultraviolet-rays hardenability, the prepolymer containing two or more epoxy groups can be mentioned to 1 intramolecular. As such



a prepolymer, the hydrogenation compounds, the urethane poly epoxy compound, and epoxidation polybutadienes of alicyclic poly epoxide, the poly glycidyl ester of many bases, the Pori glycidylethers of polyhydric alcohol, the Pori glycidylethers of polyoxy alkylene glycol, the Pori glycidylethers of aromatic series polyol, and the Pori glycidylethers of aromatic series polyol are mentioned, for example. These prepolymers can also use the kind independently, and can also mix and use the two or more sorts.

[0056] As for the content of the prepolymer which has two or more epoxy groups in ultraviolet-rays hardenability coating liquid in 1 intramolecular, it is desirable that it is more than 70 mass %. As an ultraviolet-rays hardenability compound, epoxy system resin and the compound of radical polymerization nature, for example, monofunctional nature, and a polyfunctional acrylate compound can be mentioned in addition to said prepolymer. As said polymerization initiator, a cationic initiator is desirable and can specifically mention an aromatic series onium salt. as this aromatic series onium salt — the [ periodic-table ] — the salt (for example, hexa fluorophosphoric acid triphenyl phenacyl phosphonium etc.) of Va group element, for example, phosphonium salt, — the — the salt (for example, tetrafluoro way acid triphenylsulfonium —) of a VIa group element, for example, sulfonium salt Hexa fluorophosphoric acid triphenylsulfonium, hexa fluorophosphoric acid tris (4-thio methoxypheny), the [ such as sulfonium and HEKISHISA fluoro antimonie acid triphenylsulfonium, ] — it can mention, the salts, for example, the iodonium salt, of a VIIa group element (for example, chlorination diphenyliodonium etc.).

[0057] The content of the ultraviolet-rays hardenability coating liquid of a cationic initiator has desirable 3 – 20 mass %, and its 5 – 12 mass % is especially desirable. It becomes [ a cure rate ] extremely slow and is not desirable when the content of a cationic initiator does not exceed 1 mass % of a coating agent, and ultraviolet rays are irradiated. Megafac of FO-430 marketed from FO-171 marketed from a surfactant still like oil (especially silicon oil) and a silicone-alkylene oxide copolymer, silicon oil content epoxide, and 3M company and 3M company and Dainippon Ink, Inc. and a fluorocarbon surfactant like F-141 may be made to contain in ultraviolet-rays hardenability coating liquid.

[0058] In this ultraviolet-rays hardenability coating liquid, mono-epoxide, such as vinyl monomers, such as styrene, PARAME chill styrene, methacrylic ester, and acrylic ester, a cellulose type and thermoplastic polyester, phenyl glycidyl ether, silicon content mono-epoxide, and butyl glycidyl ether, etc. may contain further in extent which does not check effectiveness.

[0059] In this ultraviolet-rays hardenability coating liquid, as inerts, moreover, for example, talc, A calcium carbonate, an alumina, a silica, a mica, a barium sulfate, a magnesium carbonate, Bulking agents, such as glass, a color, a pigment, a thickener, a plasticizer, a stabilizer, a leveling agent, A coupling agent, a tackifier, a silicon radical content activator, a fluorocarbon radical content surface active agent, etc. are damp, and it aims at an improver, other various additives, and improving the fluidity under spreading of ultraviolet-rays hardenability coating liquid further. Said cationic polymerization agent and little solvents, such as an acetone which hardly reacts, a methyl ethyl ketone, and methyl chloride, may be made to contain.

[0060] In invention concerning claim 2, it is the description to use an approach to carry out the regurgitation of the coat liquid, using an ink jet recording device as the grant approach of an enveloping layer. If it assumes incorporating a coating-machine unit in addition to a recording device especially for grant of an enveloping layer, enlargement of equipment will be caused and it will become a means effective in miniaturization of equipment. When the regurgitation from the head for ink jets is assumed, water-soluble photo-curing resin is effective from a viewpoint of compatibility with ink, and the dischargeability from a head. As water-soluble photo-curing resin, the various compounds of a polyhydric-alcohol system, a polyester system, and a polyurethane system can be used.

[0061] Although UV irradiation is needed for hardening of the above-mentioned hardening resin, when calling it ultraviolet rays here, this means it not only means the light of an ultraviolet-rays region, but that the beam of light containing the light of an ultraviolet-rays region is included. Therefore, the exposure of sunrays, the exposure of a low pressure mercury lamp, the exposure of a high voltage LGT, the exposure of an ultrahigh pressure mercury lamp, the exposure of a carbon arc lamp, the exposure by the metal halide lamp, the exposure of a xenon lamp, etc. can

be mentioned as an exposure of ultraviolet rays.

[0062] As an ambient atmosphere when irradiating ultraviolet rays, inert gas ambient atmospheres, such as air, nitrogen gas, and carbon dioxide gas, are desirable. As irradiation time of ultraviolet rays, although it is different with the class of exposure light source of an ultraviolet-rays field, it is usually 3 seconds – 2 minutes preferably for 0.5 seconds to 5 minutes. Usually, when irradiation time is short, the large-scale light source is needed, and when irradiation time is long, the light source with small exposure reinforcement can also be used. But in the light source with small exposure reinforcement, hardening reaction time also becomes large, and it is not advantageous on a production process.

[0063] In addition, on the occasion of hardening, if the spreading film is heated the time of the exposure of ultraviolet rays, or before and after an exposure, compaction of the setting time can be aimed at. When carrying out such heating, heating temperature has desirable 30–80 degrees C. 1 minute – 120 minutes of heating time are desirable before UV irradiation.

[0064] Although it is the description to use the approach which it is breathed out with an ink jet recording device, and is given to a record material-list side as an approach of giving the enveloping layer which covers an after [ image formation ] opening layer and an image front face into a record ingredient in invention concerning claim 2 The coat liquid in that case is the object which wettability on the front face of a medium is made [ object ] good like usual ink, or stabilizes the regurgitation from an ink jet nozzle, and it is desirable in 25 degrees C 250–500microN/cm and to have the surface tension of the range of 280–400microN/cm preferably. Moreover, as viscosity, 2 – 10cp is 2.5 – 8cp desirable still more preferably in 25 degrees C.

[0065] A method on demand or a KONTIYUASU method is also available for the ink jet head used by the ink jet record approach of this invention. moreover — as a regurgitation method — a \*\*\*\*\*-machine change method (for example, a single mold cavity mold —) A double mold cavity mold, a vendor mold, a piston mold, a share mode type, Although electric-thermal-conversion methods (for example, a thermal ink jet mold, a bubble jet mold), such as a shared Wall mold, electrostatic attraction methods (for example, an electric-field control mold, a slit jet mold, etc.), discharge methods (for example, spark jet mold etc.), etc. can be held as a concrete example Which regurgitation method may be used.

[0066] Coat liquid needs to give a record material-list side to homogeneity, does not need todare form an enveloping layer into a small drop, and should just be below a 100pico liter as a drop capacity.

[0067] Carrying out hot printing of the enveloping layer to the image recording front face concerning claim 3, and giving it to it through a heat-resistant film, as an approach of giving an enveloping layer, is mentioned. The compound mentioned in order to form an enveloping layer and to form the aforementioned enveloping layer as resin can be used.

[0068] Considering the scratch-proof nature and a feeling of gloss on the front face of an image, as thickness of an imprint enveloping layer, about 3–10 micrometers is desirable.

[0069] Moreover, in order to give an imprint enveloping layer, it is desirable to use the coat imprint sheet which applied the coat resin layer to the heat-resistant film. As for a heat-resistant film, it is desirable that it is the sheet which has the thermal resistance of temperature [ at least ] higher than the softening temperature of overcoat resin, and its metallic foils, such as a polyethylene terephthalate film, a polyamide film, a polyimide film, a polypropylene film, the poly methyl pentene film, and aluminum, are specifically desirable. Moreover, the thickness of a heat-resistant film has desirable 5–50 micrometers, when imprint adhesion and thermal conductivity are taken into consideration.

[0070] As long as the ink for ink jet record for the image formation concerning this invention generally has fitness in ink jet record, any of a color or a pigment are sufficient as it.

[0071] As a color, water-soluble direct dye, acid dye, reactive dye, basic dye, etc. are mentioned, and independent or two or more kinds may be used together for these. These colors are used dissolving into the solvent used according to a request, choosing suitably. Although a typical color is listed to below, this invention is not limited to these.

[0072] <Direct dye> C.I direct yellow : 1, 4, 8, 11, 12, 24, 26, 27, 28, 33, 39, 44, 50, 58, 85, 86, 100, 110, 120, 132, 142, 144C.I direct red : 1, 2, 4, 9, 11, 13, 17, 20, 23, 24, 28, 31, 33, 37, 39, 44,

47, 48, 51, 62, 63, 75, 79, 80, 81, 83, 89, 90, 94, 95, 99, 220, 224, 227, 243 C.I. direct blue : 1, 2, 6, 8, 15, 22, 25, 71, 76, 78, 80, 86, 87, 90, 98, 106, 108, 120, 123, 163, 165, 192, 193, 194, 195, 196, 199, 200, 201, 202, 203, 207, 236, 237 C.I. direct black : 2, 3, 7, 17, 19, 22, 32, 38, 51, 56, 62, 71, 74, 75, 77, 105, 108, 112, 117, 154 <acid-dye> C.I. acid yellow : 2, 3, 7, 17, 19, 23, 25, 29, 38, 42, 49, 59, 61, 72, 99 C.I. acid Orange : 56, 64 C.I. acid red : 1, 8, 14, 18, 26, 32, 37, 42, 52, 57, 72, 74, 80, 87, 115, 119, 131, 133, 134, 143, 154, 186, 249, 254, 256 C.I. acid violet : 11, 34, 75 C.I. acid blue : 1, 7, 9, 29, 87, 126, 138, 171, 175, 183, 234, 236, and 249 C.I. — acid — Green: 9, 12, 19 and 27, and 41 C.I. — acid — black: 1, and 2, 7, 24, 26, 48, 52, 58, 60, 94, 107, 109 and 110 — 119, 131, 155 <reactive dye> C.I. reactive yellow: 1, 2, 3, 13, 14, 15, 17, 37, 42, 76, 95 and 168, 175 C.I. reactive red : 2, 6, 11, 21, 22, 23, 24, 33, 45, 111, 112, 114, 180, 218, 226, 228, 235 C.I. reactive blue: 7, 14, 15, 18, 19, 21, 25, 38, 49, 72, 77, 176, 203, 220 and 230, 235 C.I. reactive Orange : 5, 12, 13, 35, 95 C.I. reactive Brown : 7, 11, 33, 37, 46 C.I. reactive Green : 8, 19 C.I. reactive violet : 2, 4, 6, 8, 21, 22, 25 C.I. reactive black: 5, 8 and 31, 39 <basic-dye> C.I. BASIC yellow: 11, 14 and 21, 32 C.I. BASIC red : 1, 2, 9, 12, 13 C.I. BASIC violet : 3, 7, 14 C.I. BASIC blue: If it considers as the color which can be used for the ink of 3, 9, 24, and 25 this invention, the azo dye used for a chelate color and the so-called silver dye bleach process sensitive material (for example, Ciba-Geigy tibia chromium) can be mentioned. It can refer to the publication of the British patent No. 1,077,484, concerning a chelate color. About silver dye bleach process sensitive-material azo dye, it can refer to the publication of the British patent No. 1,039,458, 1,004,957, 1,077,628, and U.S. Pat. No. 2,612,448, for example.

[0073] As for the content of the water soluble dye used for the record ingredient of this invention, it is desirable that it is one to 10 mass % to all ink mass.

[0074] As a water-soluble organic solvent which can be used for the ink of this invention the alkyl alcohols (for example, methyl alcohol and ethyl alcohol —) of carbon numbers 1–4 N-propyl alcohol, isopropyl alcohol, n-butyl alcohol, sec-butyl alcohol, tert-butyl alcohol, isobutyl alcohol, etc., Amides (for example, dimethylformamide, dimethylacetamide, etc.) A ketone or keto alcohol (for example, an acetone, diacetone alcohol, etc.) ether (for example, a tetrahydrofuran, dioxane, etc.) and polyalkylene glycols (for example, a polyethylene glycol —) the alkylene glycol (for example, ethylene glycol —) in which an alkylene group contains 2–6 carbon atoms, such as a polypropylene glycol Propylene glycol, a butylene glycol, triethylene glycol, 1, 2, 6 hexane triol, thiodiglycol, hexylene glycol, The low-grade alkyl ether (ethylene glycol methyl ether, diethylene-glycol methyl (or ethyl) ether, triethylene glycol monomethyl (or ethyl) ether, etc.) of a glycerol and polyhydric alcohol, such as a diethylene glycol, is mentioned. Also in these water solubility organic solvent, the low-grade alkyl ether of polyhydric alcohol, such as polyhydric alcohol, such as a diethylene glycol, and the triethylene glycol monomethyl (or ethyl) ether, is desirable.

[0075] Generally let the content of the water-soluble above-mentioned organic solvent in ink be 10 – 70% of range by mass % to all ink mass.

[0076] In order to accelerate osmosis into the recorded material of the liquid ink drop after the regurgitation, a surfactant can be used for the ink of this invention. It will not be restricted if adverse effects, such as preservation stability, are not done to ink as a surfactant which can be used.

[0077] Moreover, an electrical conductivity modifier can also be used in this invention, and there are mineral salt, such as potassium chloride, an ammonium chloride, a sodium sulfate, a sodium nitrate, and a sodium chloride, and water-soluble amines, such as triethanolamine, as an electrical conductivity modifier, for example.

[0078] In the ink of this invention, a viscosity controlling agent, a specific resistance regulator, a coat formation agent, an ultraviolet ray absorbent, an antioxidant, a fading inhibitor, a rust-proofer, antiseptics, etc. can also be further added according to the object of the improvement in many engine performance of regurgitation stability, a print head and ink cartridge compatibility, preservation stability, image shelf life, and others.

[0079] As a pigment used for this invention, organic [ well-known ] and a well-known inorganic pigment can be used conventionally. For example, inorganic pigments, such as organic pigments, such as color lakes, such as polycyclic type pigments, such as azo pigments, such as an azo lake, insoluble azo pigment, a disazo condensation pigment, and a chelate azo pigment, a

phthalocyanine pigment, perylene and a perylene pigment, an anthraquinone pigment, a quinacridone pigment, a dioxane gin pigment, a thioindigo pigment, an isoindolinone pigment, and a kino FUTARONI pigment, and a basic dye mold lake, an acid-dye mold lake, and a nitro pigment, a nitroso pigment, aniline black, a daylight fluorescent pigment, and carbon black, are mentioned.

[0080] A concrete organic pigment is illustrated below. As a pigment for a Magenta or red C. I. pigment red 2, C.I. pigment red 3, C.I. pigment red 5, C.I. pigment red 6, C.I. pigment red 7, C.I. pigment red 15, C.I. pigment red 16, and C.I. pigment red 48: 1, C.I. pigment red 53: 1, C.I. pigment red 57: 1, the C.I. pigment red 122, the C.I. pigment red 123, the C.I. pigment red 139, the C.I. pigment red 144, the C.I. pigment red 149, the C.I. pigment red 166, the C.I. pigment red 177, C. I. pigment red 178 and C.I. pigment red 222 grade are mentioned.

[0081] As a pigment for Orange or yellow, C.I. pigment Orange 31, C.I. pigment Orange 43, the C.I. pigment yellow 12, the C.I. pigment yellow 13, the C.I. pigment yellow 14, the C.I. pigment yellow 15, the C.I. pigment yellow 17, the C.I. pigment yellow 93, the C.I. pigment yellow 94, and C.I. pigment yellow 138 grade are mentioned.

[0082] As a pigment for Green or cyanogen, the C.I. pigment blue 15, the C.I. pigment blue 15:2, the C.I. pigment blue 15:3, the C.I. pigment blue 16, the C.I. pigment blue 60, and C.I. pigment Green 7 grade are mentioned.

[0083] As a pigment agent used for this invention, for example A higher-fatty-acid salt, alkyl sulfate, An alkyl ester sulfate salt, an alkyl sulfonate, sulfo succinate, A naphthalene sulfonate, alkyl phosphate, a polyoxyalkylene-alkylether-phosphate salt, The polyoxyalkylene alkylphenyl ether, a polyoxyethylene polyoxypropylene glycol, Glycerol ester, sorbitan ester, polyoxyethylene fatty acid amide, Activators, such as an amine oxide, or styrene, a styrene derivative, a vinyl naphthalene derivative, The block copolymer which consists of an acrylic acid, an acrylic-acid derivative, a maleic acid, a maleic-acid derivative, an itaconic acid, an itaconic-acid derivative, a fumaric acid, and two or more sorts of monomers chosen from the fumaric-acid derivative, random copolymers, and these salts can be raised.

[0084] independent [ in various kinds, such as a ball mill, a sand mill, attritor, a roll mill, an agitator, a Henschel mixer a colloid mill, an ultrasonic homogenizer, a pearl mill, a wet jet mill, and a paint shaker, ] as the distributed approach of a pigment — or it can combine suitably and can use.

[0085] Using a centrifugal separator and using a filter are also preferably used in order to remove the coarse-grain component of the pigment dispersing element of this invention.

[0086] As for the mean particle diameter of the pigment dispersing element used for the ink of this invention, it is desirable that it is [ 10nm or more ] 100nm or less, and 10nm or more its 50nm or less is more desirable. By the image recorded on gloss media as the mean diameter of a pigment dispersing element exceeds 100nm, degradation of a remarkable feeling of gloss takes place, and degradation of a remarkable feeling of transparence takes place in the image recorded on transparency media. Moreover, if the mean particle diameter of a pigment dispersing element is set to less than 10nm, the stability of a pigment dispersing element will tend to worsen and the preservation stability of ink will become easy to deteriorate.

[0087] It can ask for particle-size measurement of a pigment dispersing element with the particle-size measuring equipment of marketing which used light scattering measurement, the electrophoresis method, the laser-doppler method, etc. Moreover, it is possible to perform particle image photography by the transmission electron microscope to at least 100 or more particles, and to ask for this image also by performing a statistical procedure using image-analysis software, such as Image-Pro (product made from media cybernetics).

[0088] The gloss appraisal method using the image clarity measuring device as an appraisal method of gloss which can be used by this invention is desirable. This is equipment which carries out incidence of the light to a measurement object, senses the light reflected at a fixed include angle through an optical comb, and quantifies the clearness (Image Clarity: C value) of the image of the comb.

[0089] C value is expressed by the relational expression shown below.

C value (%) =  $(M-m)/(M+m) \times 100M$ : — maximum reflectance m: of the bright section of the image of a comb — as the minimum reflection factor image clarity assessment equipment of the dark

space of the image of a comb — JIS H8686 The assessment equipment adopted as a gloss measurement method of the anode plate electrode of aluminum and an aluminum alloy can be used. Although a deflection glossmeter is used for the usual gloss assessment, in measurement by this, the phenomenon in which the glossiness value of the record image in the pigment ink which is inferior in a feeling of gloss becomes large occurs to the record image in color ink. Color ink permeates the ink absorption layer of an ink jet record ingredient, and this hardly affects the smooth nature of the front face in record order. On the other hand, although an ink solvent permeates an ink absorption layer after pigment ink is breathed out by the record material—list side, the laminating of the pigment particle itself is carried out to a record material—list side. Although the thing with the high glossiness value of the pigment ink record image by the deflection glossmeter will sense degradation of a part with low transparency, and a feeling of gloss compared with color ink if it sees with the macro-view of an image front face, it can be presumed because an optical echo in a pigment particle front face becomes large to the light which carries out incidence with a micro view.

[0090] In the configuration layer of others which are prepared if needed [ of an ink jet record ingredient / the opening layer and if needed ] for this invention, various kinds of additives can be added besides having described above.

[0091] For example, polystyrene, polyacrylic ester, and polymethacrylic acid ester, Polyacrylamides, polyethylene, polypropylene, a polyvinyl chloride, Organic latex particles, such as polyvinylidene chlorides or these copolymers, a urea-resin, or melamine resin, A liquid paraffin, dioctyl phthalate, tricresyl phosphate, Oil droplet particles, such as a silicone oil, a cation, or the various surfactants of Nonion, An ultraviolet ray absorbent given in JP,57-74193,A, a 57-87988 official report, and a 62-261476 official report, JP,57-74192,A, a 57-87989 official report, a 60-72785 official report, The fading inhibitor indicated by a 61-146591 official report, JP,1-95091,A, the 3-13376 official report, etc., JP,59-42993,A, a 59-52689 official report, a 62-280069 official report, The fluorescent brightener indicated by a 61-242871 official report, JP,4-219266,A, etc., Various well-known additives, such as pH regulators, such as a sulfuric acid, a phosphoric acid, a citric acid, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, and potassium carbonate, a defoaming agent, antiseptics, a thickener, an antistatic agent, and a mat agent, can also be made to contain.

[0092]

[Example] Although an example is given to below and this invention is concretely explained to it, this invention is not limited to these. In addition, especially, % display in an example expresses mass %, as long as there is no notice.

[0093] Distributed example 1 <<various objects preparation->>

(Preparation of titanium oxide dispersion liquid -1) 20kg (Ishihara Sangyo [ Kaisha, Ltd. ] make: W-10) of titanium oxide whose mean diameter is about 0.25 micrometers After it added in 90l. of water solutions containing 10g of defoaming agents SN381 of Tori Pollin acid sodium 150g of pH7.5, polyvinyl alcohol (Kuraray Co., Ltd.-VA235, average degree of polymerization 3500) 500g, cationic polymer (P-1) 150g, and SANNOBUKO, Inc. and the high voltage homogenizer (the Sanwa Industries make) distributed, finishing and uniform titanium oxide dispersion liquid -1 were obtained for the whole quantity to 100l. with pure water.

[0094] (Preparation of silica dispersion liquid -1) After the mean diameter of a primary particle carried out attraction distribution of the gaseous-phase method silica (Japanese Aerosil Industries: A300) 125kg which is about 0.007 micrometers at the room temperature using the jet stream inductor mixer TDS by Mitamura Riken Industries into the 620l. pure water which adjusted pH to 2.5 with the nitric acid, 694l. was made to the whole quantity with pure water. When these dispersion liquid were diluted and the silica particle was photoed with the electron microscope photograph, almost all the silicas particle is 0.01 micrometers or less in size, and it checked distributing to a primary particle.

[0095] (Preparation of silica dispersion liquid -2) In 18l. of solutions of 2.3, stirring 69.4l. of said silica dispersion liquid -1 in a 25-30-degree C temperature requirement, it applied for 20 minutes and added, and pH containing cationic polymer (P-2) 1.41kg and 4.2l. of ethanol added 7.0l. of water solutions of pH7.3 which subsequently contains 260g of boric acids, and 230g of boraxes

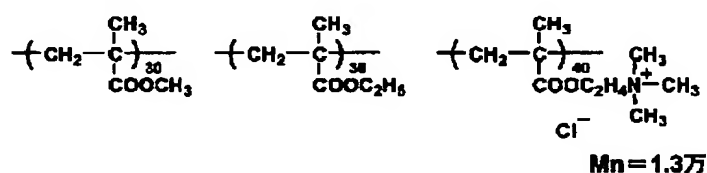
over about 10 minutes, and, subsequently added 1g of defoaming agents SN381. The high voltage homogenizer by Sanwa Industries distributed this mixed liquor twice by the pressure of 24.5MPa (s), and the silica dispersion liquid -2 to which finishing and almost transparent mean particle diameter become 97l. from the silica particle which is 0.007 micrometers with pure water about the whole quantity were prepared.

[0096] (Preparation of fluorescent brightener dispersion liquid -1) 9000g and 12l. of ethyl acetate are mixed for 400g and di-isodecyl phthalate, the heating dissolution of oil solubility fluorescent brightener UIVITEX-alumnus by Ciba-Geigy, Inc. is carried out, and it adds and mixes in 65l. of water solutions which contain acid-treatment gelatin 3500g, a cationic polymer (P-2), and 6000ml of saponin 50% water solutions in this. Emulsification distribution was carried out 3 times by the pressure of 24.5Mpa(s) with the high voltage homogenizer by Sanwa Industries, and 100l. was made to the whole quantity after removing ethyl acetate under reduced pressure subsequently. pH of these dispersion liquid was about 5.3.

[0097]

[Formula 1]

カチオン性ポリマー(P-1)



カチオン性ポリマー(P-2)



[0098] Preparation>> of <<coating liquid The coating liquid of the 1st layer, the 2nd layer, and the 3rd layer was prepared in the following procedures.

[0099] (The 1st layer coating liquid) To 600ml of silica dispersion liquid -2, sequential mixing of the following additives was carried out stirring at 40 degrees C, and the 1st layer coating liquid was prepared.

[0100]

7% water solution of polyvinyl alcohol (the Kuraray Industries make-VA235 (average degree of polymerization: 3500)) 194.6ml Fluorescent brightener dispersion liquid -1 25ml Titanium oxide dispersion liquid -1 33ml Latex emulsion (the industrial [ first ] incorporated company make: AE-803)

1000ml was made to the whole quantity with 18ml pure water. Coating liquid pH was about 4.4.

[0101] (The 2nd layer coating liquid) To 650ml of silica dispersion liquid -2, sequential mixing of the following additives was carried out stirring at 40 degrees C, and the 2nd layer coating liquid was prepared.

[0102]

7% water solution of polyvinyl alcohol (the Kuraray Industries make-VA235 (average degree of polymerization: 3500)) 201.6ml Fluorescent brightener dispersion liquid -1 35ml 5% water solution of the tenebrescence inhibitor -1 1000ml was made to the whole quantity with 20ml pure water. Coating liquid pH was about 4.4.

[0103] in addition, 5% water solution of the tenebrescence inhibitor -1 — 5g of N and N-disulfo ethyl hydroxy amine-disodium salts — cationic polymer (P-2) 3g — it dissolved in the included 90ml water, and 100ml was made to the whole quantity and it was prepared.

[0104] (The 3rd layer coating liquid) To 650ml of silica dispersion liquid -2, sequential mixing of the following additives was carried out stirring at 40 degrees C, and the 3rd layer coating liquid

was prepared.

[0105]

7% water solution of polyvinyl alcohol (the Kuraray Industries make-VA235 (average degree of polymerization: 3500)) 201.6ml Silicon dispersion liquid (Dow Corning Toray Silicone, Inc. make :BY-22-839) 15ml Saponin 50% water solution 1000ml was made to the whole quantity with 4ml pure water. pH of coating liquid was about 4.5.

[0106] The coating liquid obtained as mentioned above was filtered with the following filter. With the filter TCP 10 by Toyo Roshi Kaisha, Ltd., with the filter TCP 30 by Toyo Roshi Kaisha, Ltd., the 1st layer and the 2nd layer performed two steps in two steps, and the 3rd layer filtered, respectively.

[0107] Production>> of <<spreading and a record ingredient Both sides were covered with polyethylene, and on the paper base material of 220 micrometers of thickness which contained 13% of anatase mold titanium oxide to polyethylene in the polyethylene by the side of an opening stratification plane, each class was applied so that it might become the order of the 1st layer (50 micrometers), the 2nd layer (100 micrometers), and the 3rd layer (50 micrometers), and the opening layer was formed. In addition, the numeric value in a parenthesis showed humid thickness, respectively, and layer [ 1st ] - the 3rd layer applied simultaneously. Each coating liquid is applied in detail using a three-layer type slide hopper at 40 degrees C. After cooling for 20 seconds in the cooling zone kept at 0 degree C immediately after spreading, by the desiccation wind of 15% of 25-degree-C relative humidity For 60 seconds, Carry out gas conditioning for 2 minutes for 60 seconds under [ of 25% of 50 degree-C relative humidity ] the ambient atmosphere 20-25 degrees C and whose relative humidity it is the style of desiccation, Junji Hazama desiccation is carried out for 60 seconds, and are subsequently 40 - 60% by the desiccation wind of 25% of 45-degree-C relative humidity. The sample was rolled round and the record ingredient A was produced.

[0108] Next, it replaced with the paper base material in the record ingredient A which carried out the polyethylene coat, and the record ingredient B was similarly produced except having used the triacetic-acid cellulose film (it abbreviating to TAC henceforth).

[0109] Furthermore, it replaced with the paper base material in the record ingredient A which carried out the polyethylene coat, and the record ingredient C was similarly produced except having used the base material which stuck barium-sulfate content polyethylene terephthalate (it abbreviates to PET henceforth), and a paper base material.

[0110] Image recording to <<record ingredient, and grant [ of an enveloping layer ]>>

(Preparation of cyanogen color ink) Sequential mixing of the following additives was carried out, and cyanogen color ink was prepared.

[0111]

C. I. direct blue 199 5.0g Pro cheating on the fare GXL (D) (Zeneka Co. make) 0.1g Ethylene glycol 100ml was made with 30g ion exchange water.

[0112] (Preparation of cyanogen pigment-content powder ink) Sequential mixing of the following additives was carried out, and cyanogen pigment-content powder ink was prepared.

[0113]

C. I. pigment blue 15:3 100g DEMORU C (Kao Corp. make) 63g Diethylene glycol 100g Ion exchange water 125g It mixed, and after distributing using the horizontal-type bead mill (Ashizawa system zeta mini) which filled up 0.3mm zirconia beads with the rate of the volume 60%, centrifugal separation processing was performed by 20,000rpm for 30 minutes, and cyanogen pigment-content powder ink was obtained. In addition, the mean particle diameter of a cyanogen pigment distribution object was 55nm.

[0114] (Image recording to a record ingredient) The piezo mold head which are the nozzle particle size of 20 micrometers, 12kHz of drive frequencies, 128 nozzles per color, and same color nozzle consistency 180dpi is carried, the ink jet of the mold of maximum recording density 720x720dpi on demand is used, and it is the above-mentioned cyanogen color ink. The homogeneity image pattern which gives a transmittance factor density 1.0 to the record ingredient B which is a transparency mold base material sample about reflection density 1.0 again to the record ingredients A and C which are reflective base material samples was



recorded. In addition, dpi in this invention expresses 1 inch, i.e., the number of dots per 2.54cm. [0115] (Grant of an enveloping layer) After recording an image on record ingredient A-C like the above, the compound shown in a table 1 was applied using the wire bar so that desiccation thickness might be set to 5 micrometers, and the enveloping layer was formed. In addition, UA-W2A and UA-7200 are urethane system water solubility UV hardening resin by Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. among a table 1, respectively.

[0116] Moreover, in formation of an enveloping layer, it was made to dry at 120 degrees C for 20 minutes, and Samples 101A-104A, 101B-104B, and 101C-104C irradiated the high-pressure mercury-vapor lamp of optical dose 100 mJ/cm<sup>2</sup> and scan speed 10 cm/s about Samples 105A, 106A, 105B, 106B, 105C, and 106C, stiffened UV resin, and formed the enveloping layer. Moreover, it dissolved in the ethanol which warmed IRGACURE2959 (product made from CibaSpecialty Chemicals) at 40 degrees C as an initiator, and Samples 105A, 106A, 105B, 106B, 105C, and 106C were made to contain in coat liquid beforehand so that it may become 5% to UV hardening resin.

[0117] << — assessment >> of each property — the following assessment was performed about each sample produced as mentioned above formed [ enveloping layer ].

[0118] (Measurement of oxygen permeability) Measurement of oxygen permeability is ANSI/ASTM. Approach indicated by D-1434 law (Standard Test Methods for GAS TRANSMISSIONRATE OF PLASTIC FILM AND SHEETING) It measured, and it isolated with the base material sheet which examines between two \*\* which enclosed oxygen gas (23 degrees C / 0% of relative humidity) according to Method of the above-mentioned specification in detail, and oxygen pressure of the same room was made into high voltage and low voltage, by the allobar, it acted as the monitor of the transmission rate of gas, and it was measured. Furthermore, the oxygen permeability of only the base material before giving an opening layer beforehand at 23 degrees C according to the appraisal method of ANSI Standards was measured in detail, only the compound used for the enveloping layer formation simultaneously shown in a table 1 was produced separately, and the oxygen permeability was measured. In addition, the oxygen permeability ratio of the enveloping layer to a base material showed to a table 1.

[0119] (Light-fast assessment) In the case of the record ingredient which produced reflection density using the transparence base material (base material B), measure a transmittance factor density, and, in the case of the record ingredient which produced the concentration after 100 hour Mitsuteru putting and an optical exposure for each sample formed [ enveloping-layer ] using the reflective base material (base materials A and C) using xenon fade meter, make the ratio of the concentration after the optical exposure to the concentration before an optical exposure into a coloring-matter survival rate. It asked and was shown in a table 1 by making it into light-fast rate of change (%).

[0120] (Assessment of indoor tenebrescence nature) Each sample formed [ enveloping layer ] was stuck for two weeks on the wall occasion upon which direct sunlight does not shine in the interior of a room whose 23 degrees-C average humidity of mean temperature is 40%. In the case of the record ingredient which produced the concentration before and behind indoor neglect using the reflective base material, in the case of the record ingredient which carried out \*\*\*\* production of the reflection density for transparence base materials, the transmittance factor density was measured, and it asked for the ratio of the concentration after the neglect to the concentration before indoor neglect as a coloring matter survival rate, and was shown in a table 1.

[0121] (Assessment of image clarity) After printing so that an on-demand mold ink jet printer may be used and reflection density may be set to about 1.0 with the recording ink of the above-mentioned presentation cyanogen ink on a record ingredient, image clarity assessment before and after giving an enveloping layer was performed. About each sample, with the image clarity measuring device (ICM-1DP: Suga Test Instruments Co., Ltd. make), using 60 degrees of angle of reflection, and data of 2mm of optical \*\*\*\*, C value (Image Clarity) was measured, the rate of change of image clarity was computed by the bottom type, and the result was shown in a table 1.

[0122] It replaced with cyanogen color ink as image recording to C value x100 and the record



ingredient before the C value / enveloping layer grant before the C value—enveloping layer grant after C value rate-of-change (%) = enveloping layer grant, and each assessment was performed by the same approach as the above using cyanogen pigment-content powder ink.

[0123]

[A table 1]

試料番号	(記録材料) 支持体構成	被覆層化合物	被覆／支持体 酸素透過率比 (%)	C値 変化率 (%)	耐光性 変化率 (%)	室内褪色性 変化率 (%)	備 考
101A	(記録材料A) ポリエチレン + 紙	ポリプロピレン	0.867	15	86	84	本発明
102A		ポリウレタン	0.003	31	90	84	本発明
103A		ポリビニルアルコール	0.003	37	92	88	本発明
104A		エチルセルロース	5.61	13	80	59	比較例
105A		U A - W 2 A	0.041	21	85	88	本発明
106A		U A - 7 2 0 0	0.026	24	82	82	本発明
101B	(記録材料B) トリアセチル セルロース	ポリプロピレン	8.52	20	67	70	比較例
102B		ポリウレタン	0.033	40	79	84	本発明
103B		ポリビニルアルコール	0.034	36	83	81	本発明
104B		エチルセルロース	55.1	10	79	61	比較例
105B		U A - W 2 A	0.401	41	84	80	本発明
106B		U A - 7 2 0 0	0.251	26	77	77	本発明
101C	(記録材料C) ポリエチレン テレフタレート + 紙	ポリプロピレン	112	8	55	59	比較例
102C		ポリウレタン	0.428	40	88	77	本発明
103C		ポリビニルアルコール	0.441	35	78	85	本発明
104C		エチルセルロース	724	11	62	59	比較例
105C		U A - W 2 A	5.26	17	79	67	比較例
106C		U A - 7 2 0 0	3.29	20	72	56	比較例

[0124] Although an oxygen permeability ratio is one or more and is not greatly inferior in C value rate of change and lightfastness with other levels, indoor tenebrescence nature deteriorates remarkably and sample 104A which covered ethyl cellulose among the samples 101A-106A which gave the enveloping layer to the base material which stuck polyethylene on the paper base material is understood that coexistence of image shelf life and gloss is difficult, so that more clearly than a table 1. Oxygen permeability ratios are one or more very high values, both sample 101B which covered polypropylene with the samples 101B-106B which gave the enveloping layer to the TAC base material on the other hand, and sample 104B which covered ethyl cellulose have the small lifting width of C value in connection with this, and its lowering of indoor tenebrescence nature is also large. On the other hand, as for one or less level, it turns out that the oxygen permeability ratio concerning this invention has the large lifting width of C value, and concentration fluctuation by lightfastness and indoor tenebrescence nature is small.

[0125] Also in the compound base material which stuck paper on PET, the same inclination is shown and it turns out that the engine performance one or less level excelled [ engine performance ] in the oxygen permeability ratio concerning this invention about each evaluation criteria of C value lifting width, lightfastness, and indoor tenebrescence nature is shown.

[0126] Moreover, although the rate of the concentration lowering by indoor tenebrescence nature assessment be small compared with color ink when it replaced with cyanogen color ink and the same assessment as the above be performed using cyanogen pigment content powder ink, the level concerning this invention with the value of an oxygen permeability ratio smaller than 1 be able to check have the engine performance which be excellent about each evaluation criteria of C value lifting width, lightfastness, and indoor tenebrescence nature like the above-mentioned assessment.

[0127] On the PET film of 210 micrometers of examples, the wire bar was used and applied, the compound for each enveloping layers shown in a table 2 was dried, and the imprint sheet was produced so that the desiccation thickness of the enveloping layer after an imprint might be set to 5 micrometers.

[0128] Subsequently, reflection density or a transmittance factor density made the homogeneity concentration image of 1.0 form in cyanogen color ink, on the conditions shown below, \*\*\*\* hot printing of each enveloping layer shown in a table 2 was carried out to record ingredient A-C produced in the example 1 for sensible-heat heads, and it was given to it.

[0129]

Linear-density:8-dot [ /mm ] record power of horizontal scanning and vertical scanning : Heating time of 0.6W [ /dot ] sensible-heat head : Heating time was gradually adjusted from 20ms to 0.2ms.

[0130] Thus, the same approach as an example 1 estimates an oxygen permeability ratio, C value rate of change, light-fast rate of change, and indoor tenebrescence rate of change, the result is summarized, and the produced samples 201A-205A formed [ enveloping layer ], 201B-205B, and 201C-205C are shown in a table 2.

[0131]

[A table 2]

試料番号	(記録材料) 支持体構成	被覆層化合物	被覆／支持体 酸素透過率比 (%)	C値 変化率 (%)	耐光性 変化率 (%)	室内褪色性 変化率 (%)	備 考
201A	(記録材料A) ポリエチレン + 紙	ポリエチレン	1.12	17	57	58	比較例
202A		ポリ酢酸ビニル	0.19	21	77	76	本発明
203A		ポリビニルアルコール	0.003	30	82	71	本発明
204A		ポリウレタン	0.003	32	84	88	本発明
205A		エチルセルロース	5.61	13	79	59	比較例
201B	(記録材料B) トリアセチル セルローズ	ポリエチレン	11.0	27	52	54	比較例
202B		ポリ酢酸ビニル	1.84	16	67	54	比較例
203B		ポリビニルアルコール	0.03	37	83	76	本発明
204B		ポリウレタン	0.03	33	86	87	本発明
205B		エチルセルロース	55.1	12	78	54	比較例
201C	(記録材料C) ポリエチレン テレフタレート + 紙	ポリエチレン	145	6	55	58	比較例
202C		ポリ酢酸ビニル	24.1	13	63	59	比較例
203C		ポリビニルアルコール	0.438	36	76	76	本発明
204C		ポリウレタン	0.428	32	72	82	本発明
205C		エチルセルロース	724	11	60	59	比較例

[0132] The samples 202A, 203A, and 204A whose oxygen permeability ratios concerning this invention are less than one as well as [ for example, ] an example 1 when hot printing grant of the enveloping layer is carried out so that more clearly than a table 2 are understood that C value rate of change is high, and the lowering width is [ lightfastness and indoor tenebrescence nature ] small.

[0133] Moreover , although the rate of the concentration lowering by indoor tenebrescence assessment be small compared with color ink too when the same assessment as the above-mentioned example be performed using cyanogen pigment content powder ink like the example 1 , it have check that the same result as the above-mentioned assessment be showed , and the engine performance which be [ level / with the value of an oxygen permeability ratio smaller than 1 ] excellent about each evaluation criteria of C value lifting width , lightfastness , and indoor tenebrescence be showed .

[0134] Samples 301A-306A, 301B-306B, and 301C-306C were produced like the example 1 except having painted coat liquid on the record material-list side as an approach of giving the enveloping layer which consists of a compound shown in example 3 table 3, so that discharge and desiccation thickness might be set to 5 micrometers by the in jet head. However, in order to make the regurgitation from an ink jet head possible, the viscosity of coat liquid was adjusted to 3 - 5cp extent.

[0135] About each sample, the same assessment as an example 1 is performed, and the obtained performance-evaluation result is shown in a table 3.

[0136]

[A table 3]

試料番号	(記録材料) 支持体構成	被覆層化合物	被覆/支持体 酸素透過率比 (%)	C値 変化率 (%)	耐光性 変化率 (%)	室内褪色性 変化率 (%)	備 考
301A	(記録材料A) ポリエチレン + 紙	ポリプロピレン	0.888	11	84	81	本発明
302A		ポリウレタン	0.003	27	89	82	本発明
303A		ポリビニルアルコール	0.004	35	89	86	本発明
304A		エチルセルロース	5.48	12	75	56	比較例
305A		U A - W 2 A	0.042	20	84	85	本発明
306A		U A - 7 2 0 0	0.025	23	82	79	本発明
301B	(記録材料B) トリアセチル セルロース	ポリプロピレン	9.31	16	64	70	比較例
302B		ポリウレタン	0.030	34	75	79	本発明
303B		ポリビニルアルコール	0.036	30	82	76	本発明
304B		エチルセルロース	53.3	4	79	59	比較例
305B		U A - W 2 A	0.415	40	83	76	本発明
306B		U A - 7 2 0 0	0.232	25	76	74	本発明
301C	(記録材料C) ポリエチレン テレフタレート + 紙	ポリプロピレン	106	6	51	56	比較例
302C		ポリウレタン	0.434	37	87	74	本発明
303C		ポリビニルアルコール	0.423	30	75	84	本発明
304C		エチルセルロース	772	10	59	58	比較例
305C		U A - W 2 A	5.01	12	75	65	比較例
306C		U A - 7 2 0 0	3.41	16	67	52	比較例

[0137] Although, as for the value, oxygen permeability ratios differed as compared with the example 1 so that more clearly than a table 3, the result with the relative relation equivalent to an example 1 between levels was obtained.

[0138] Although the increment width of C value is generally small compared with an example 1 and the rate of the concentration lowering by lightfastness and indoor tenebrescence assessment is also large a little, it turns out like [ both C value rate of change lightfastness and indoor tenebrescence ] an example 1 that less than one sample which requires an oxygen permeability ratio for this invention shows the result of having excelled also in which evaluation criteria.

[0139] Moreover, although it replaced with cyanogen color ink like the example 1, and same assessment be performed using cyanogen pigment content powder ink, and the rate of the concentration lowering by indoor tenebrescence assessment be small compared with cyanogen color ink, the level which show the same result as the above-mentioned assessment, and require the value of an oxygen permeability ratio for this invention smaller than 1 be able to check that the engine performance which be excellent about each evaluation criteria of C value lifting width, lightfastness, and indoor tenebrescence be showed.

[0140]

[Effect of the Invention] According to the image formation approach of this invention, the image formation approach of the record ingredient for ink jets excellent in gloss, lightfastness, and indoor tenebrescence nature was able to be offered by giving the enveloping layer whose ratio of oxygen permeability to a base material is less than one to the record material-list side where image information was recorded.

[Translation done.]

DOCKET NO: U 015200-1  
SERIAL NO.: 10/849,497

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-213044  
(P2001-213044A)

(43) 公開日 平成13年8月7日 (2001.8.7)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	A 2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 2 H 0 8 6
			1 0 1 Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2000-26183(P2000-26183)

(22) 出願日 平成12年2月3日 (2000.2.3)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 加賀 誠

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社  
社内

Fターム(参考) 2C056 EA13 EE17 FC01 HA44

2H086 BA02 BA05 BA33 BA45 BA52  
BA55

(54) 【発明の名称】 インクジェット用記録材料の画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、空隙層を有するインクジェット記録材料表面に画像記録後被覆層を付与する画像形成方法に関し、更に詳しくは、光沢及び画像保存性を改良した画像形成方法を提供するものである。

【解決手段】 支持体上に平均粒径が100nm以下の無機微粒子を含有する空隙層を有するインクジェット用記録材料表面に、インク溶剤と色材を含有するインクにより画像を形成した後、該空隙層及び画像形成表面を支持体に対する酸素透過率比が1未満である被覆層により被覆することを特徴とするインクジェット用記録材料の画像形成方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に平均粒径が 100 nm 以下の無機微粒子を含有する空隙層を有するインクジェット用記録材料表面に、インク溶剤と色材を含有するインクにより画像形成した後、該空隙層及び画像形成表面を支持体に対する酸素透過率が 1 未満である被覆層により被覆することを特徴とするインクジェット用記録材料の画像形成方法。

【請求項 2】 インク溶剤と色材を含有するインクを用いた画像形成後に、空隙層及び画像形成表面を被覆する被覆層を付与する画像形成方法において、該被覆層を形成するための被覆液が、インクジェット記録装置により吐出されることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェット用記録材料の画像形成方法。

【請求項 3】 インク溶剤と色材を含有するインクを用いた画像形成後に、空隙層及び画像形成表面を被覆する被覆層を付与する画像形成方法において、該被覆層を耐熱性フィルムを介し熱転写法により付与することを特徴とする請求項 1 記載のインクジェット用記録材料の画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、空隙層を有するインクジェット記録材料表面に、画像記録後被覆層を付与するインクジェット用記録材料（以降、単に記録材料とも言う）の画像形成方法に関し、詳しくは、耐光性、室内褪色性及び光沢を改良したインクジェット用記録材料の画像形成方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】インクジェット記録とは、種々の作動原理によりインクの微小液滴を飛翔させて記録材料に付着させ、画像、文字などの画像形成を行うものであるが、比較的高速、低騒音、多色化等が容易であるという利点を有している。

【0003】また、近年の技術進歩により、インクジェットプリントの銀塩写真に迫る高画質化や装置の低価格化が、その普及をより一層加速させている。

【0004】しかしながら、その一方では、記録材料の保存時に画像記録部分が光や大気成分によって変色、褪色を起こしたり、水との接触によるじみの発生、加えて光沢の劣化が生じるという欠点を有しており、その改良技術に関してこれまでに多くの技術開示がなされている。

【0005】上述の欠点に対して、画像記録後に記録物の表面に被覆層を付与する技術が開示されている。例えば、特開平 8-252985 号にはメタクリル酸メチルエステルを含む透明フィルムを形成画像上に付与することにより記録画像の耐光性が改良される技術が開示されている。また、特開平 8-258372 号には、画像記録後に光透過率と膜厚を規定した樹脂を積層する技術に

より、光沢、耐水性、耐油性等が改良されることが開示されている。

【0006】特開平 8-174989 号には、インクジェット画像記録後に熱可塑性樹脂からなるオーバーコート樹脂層を熱転写する技術により、光沢の均一性、耐水性等が改良されることが開示されている。また、特開平 8-118784 号にはインクジェット記録後に、紫外線硬化樹脂の付与及び紫外線照射による保護被覆層を付与することにより、耐光性が改良されることが示されている。

【0007】上記のようなインクジェット画像形成後の表面に被覆層を付与することにより、耐光性、光沢等が改良できることが知られている。一方、インクジェット記録画像は、プリント後室内に放置することにより変褪色を起す、いわゆる室内褪色が問題となっている。本発明者の検討の結果、被覆層を単に付与した場合、耐光性と室内褪色、いわゆる画像堅牢性と光沢の両立は、従来技術では難しいことが判明した。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、インクジェット記録材料に画像記録した後に、被覆層を付与することにより、耐光性、室内褪色性及び光沢の改良を可能にするインクジェット用記録材料の画像形成方法を提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、以下の構成により達成された。

【0010】1. 支持体上に平均粒径が 100 nm 以下の無機微粒子を含有する空隙層を有するインクジェット用記録材料表面に、インク溶剤と色材を含有するインクにより画像形成した後、該空隙層及び画像形成表面を支持体に対する酸素透過率が 1 未満である被覆層により被覆することを特徴とするインクジェット用記録材料の画像形成方法。

【0011】2. インク溶剤と色材を含有するインクを用いた画像形成後に、空隙層及び画像形成表面を被覆する被覆層を付与する画像形成方法において、該被覆層を形成するための被覆液が、インクジェット記録装置により吐出されることを特徴とする前記 1 項記載のインクジェット用記録材料の画像形成方法。

【0012】3. インク溶剤と色材を含有するインクを用いた画像形成後に、空隙層及び画像形成表面を被覆する被覆層を付与する画像形成方法において、該被覆層を耐熱性フィルムを介して熱転写法により付与することを特徴とする前記 1 項記載のインクジェット用記録材料の画像形成方法。

【0013】本発明者は、インクジェット用記録材料の画像保存性の改良について検討を重ねた結果、通常、被覆層の酸素透過率を低くすることにより、形成画像の酸素による影響が低減され、確かに室内褪色性等は改良さ

10

20

30

40

50

れるが、単に被覆層の酸素透過率をコントロールしただけでは画像保存性の重要な因子である耐光性に対し、十分な効果が認められず、むしろ劣化する被覆層構成化合物があることが判明した。そこで、本発明者は上記課題に対し鋭意検討を行った結果、被覆層単独で酸素透過率をコントロールするだけでは目的が達成されず、用いる支持体の酸素透過率との関係が極めて重要であることを新たに見出した。すなわち、支持体に対し酸素透過率比を1未満に設定することにより、はじめて耐光性と室内褪色性を両立できる新たな技術を見出し、本発明に至ったしだいである。

【0014】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に係るインクジェット記録材料には、インク保持能を有する空隙層が形成されていることが必要であり、該空隙層は、主に親水性バインダーと無機微粒子の軟凝集により形成されるものである。

【0015】従来より、皮膜中に空隙を形成する方法は種々知られており、例えば、2種以上のポリマーを含有する均一な塗布液を支持体上に塗布し、乾燥過程でこれらのポリマーを互いに相分離させて空隙を形成する方法、固体微粒子および親水性または疎水性バインダーを含有する塗布液を支持体上に塗布し、乾燥後に、インクジェット記録用紙を水或いは適当な有機溶媒を含有する液に浸漬して固体微粒子を溶解させて空隙を作製する方法、皮膜形成時に発泡する性質を有する化合物を含有する塗布液を塗布後、乾燥過程でこの化合物を発泡させて皮膜中に空隙を形成する方法、多孔質固体微粒子と親水性バインダーを含有する塗布液を支持体上に塗布し、多孔質微粒子中や微粒子間に空隙を形成する方法、親水性バインダーに対して概ね等量以上（好ましくは1.0倍以上）の容積を有する固体微粒子及びまたは微粒子油滴と親水性バインダーを含有する塗布液を支持体上に塗布して固体微粒子の間に空隙を作製する方法等が知られているが、本発明においては、空隙層に、平均粒径が100nm以下の各種無機固体微粒子を含有させることによって形成されることが特徴である。

【0016】上記の目的で使用される無機微粒子としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレー、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、リトボン、ゼオライト、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料等を挙げることができる。

【0017】無機微粒子の平均粒径は、粒子そのものあるいは空隙層の断面や表面に現れた粒子を電子顕微鏡で観察し、1000個の任意の粒子の粒径を求めてその単

純平均値（個数平均）として求められる。ここで個々の粒子の粒径は、その投影面積に等しい円を仮定したときの直径で表したものである。

【0018】濃度の高い画像形成、鮮明な画像記録及び低コストでの製造等の観点からすると、固体微粒子としてはシリカ及びアルミナまたはアルミナ水和物から選ばれた固体微粒子を用いることが好ましい。

【0019】シリカとしては、通常の湿式法で合成されたシリカ、コロイダルシリカ或いは気相法で合成されたシリカ等が好ましく用いられるが、本発明において特に好ましく用いられる微粒子シリカとしては、コロイダルシリカまたは気相法で合成された微粒子シリカが好ましく、中でも気相法により合成された微粒子シリカは高い空隙率が得られるだけでなく、染料を固定化する目的で用いられるカチオン性ポリマーに添加したときに粗大凝集体が形成されにくいので好ましい。また、アルミナまたはアルミナ水和物は、結晶性であっても非晶質であってもよく、また不定形粒子、球状粒子、針状粒子など任意の形状のものを使用することができる。本発明の微粒子は、カチオン性ポリマーと混合する前の微粒子分散液が1次粒子まで分散された状態であるのが好ましい。

【0020】本発明の効果を得るためには、支持体上の無機微粒子は、その粒径が100nm以下であることが好ましい。例えば、上記気相法微粒子シリカの場合、1次粒子の状態で分散された無機微粒子の1次粒子の平均粒径（塗設前の分散液状態での粒径）は、100nm以下のものが好ましく、より好ましくは4～50nm、最も好ましくは4～20nmである。

【0021】最も好ましく用いられる、1次粒子の平均粒径が4～20nmである気相法により合成されたシリカとしては、例えば、日本アエロジル社のアエロジルが市販されている。この気相法微粒子シリカは、水中に例えば、三田村理研工業株式会社製のジェットストリームインダクターミキサーなどにより容易に吸引分散することで比較的容易に1次粒子まで分散することが出来る。

【0022】得られる画像の耐水性を改良する目的で用いられるカチオン性ポリマーは、特に限定なく使用可能であるが、特に好ましいものは、質量平均分子量が2000～10万のものである。

【0023】カチオン性ポリマーは、好ましくは第4級アンモニウム塩基を有するポリマーであり、特に好ましくは第4級アンモニウム塩基を有するモノマーの単独重合体または他の共重合し得る1又は2以上のモノマーとの共重合体である。

【0024】微粒子分散液とカチオン性ポリマー水溶液を混合し、分散する前に硬膜剤が添加される。

【0025】硬膜剤としては公知のものが使用でき、一般的には親水性バインダーと反応し得る基を有する化合物あるいは親水性バインダーが有する異なる基同士との反応を促進するような化合物であり、親水性バインダーの

種類に応じて適宜選択して用いられる。硬膜剤の具体例としては、例えば、エポキシ系硬膜剤（ジグリシジルエチルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ジグリシジルシクロヘキサン、N, N-ジグリシジル-4-グリシジルオキシアニリン、ソルビトールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル等）、アルデヒド系硬膜剤（ホルムアルデヒド、グリオキサール等）、活性ハロゲン系硬膜剤（2, 4-ジクロロ-4-ヒドロキシ-1, 3, 5, -s-トリアジン等）、活性ビニル系化合物（1, 3, 5-トリシアクリロイル-ヘキサヒドロ-s-トリアジン、ビスビニルスルホニルメチルエーテル等）、ほう酸及びその塩、ほう砂、アルミニウム明礬等が挙げられるが、最も好ましいのはほう酸又はその塩である。

【0026】空隙層において、空隙の総量（空隙容量）は記録用紙1m<sup>2</sup>当り20ml以上であることが好ましい。空隙容量が20ml/m<sup>2</sup>未満の場合、印字時のインク量が少ない場合には、インク吸収性は良好であるものの、インク量が多くなるとインクが完全に吸収されず、画質を低下させたり、乾燥性の遅れを生じるなどの問題が生じやすい。

【0027】空隙容量の上限は特に制限されないが、空隙層の膜厚を概ね50μm以下にすることが、ひび割れ等の皮膜の物理特性を悪化させないためには必要で、この点からすると空隙容量を40ml/m<sup>2</sup>以上とすることは難しい。

【0028】本発明において、空隙容量はJ. TAPP I 紙パルプ試験方法 No. 51-87紙及び板紙の液体吸収性試験方法（プリストー法）に記載された方法で測定したとき、吸収時間2秒における液体転移量（ml/m<sup>2</sup>）で表される。なお、上記の測定方法では、測定に純水（イオン交換水）が使用されているが、測定面積の判別を容易にするために、2%未満の水溶性染料を含有させてもよい。

【0029】空隙層において、固形分容量に対する空隙容量を空隙率という。本発明において、空隙率を150%以上、特に200%以上とすることが、不必要に膜厚を厚くさせず、空隙を効率的に形成できる点で好ましい。空隙率の上限は、皮膜の強度や造膜性から一般に制約を受けるが、通常は400%以内であることが好ましい。

【0030】本発明に係る支持体としては、従来からインクジェット記録用紙に用いられる支持体、例えば、普通紙、アート紙、コート紙及びキャストコート紙等の紙支持体、プラスチック支持体（透明支持体）、両面をポリオレフィンで被覆した紙支持体、これらを貼り合わせた複合支持体等を適宜用いることが、より高い濃度で鮮明な画像を得るためには支持体中にインク液が浸透しない疎水性支持体を用いるのが好ましい。

【0031】透明支持体としては、例えば、ポリエステル系樹脂、ジアセテート系樹脂、トリアセテート系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリイミド系樹脂、セロハン、セルロイド等の材料からなるフィルム等が挙げられ、中でもOHPとして使用されたときの輻射熱に耐える性質のものが好ましく、ポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。このような透明な支持体の厚さとしては、約10~200μmが好ましい。透明支持体の空隙層側およびバック層側には公知の下引き層を設けることが、空隙層やバック層と支持体の接着性の観点から好ましい。

【0032】また、透明である必要のない場合に用いる支持体としては、例えば、基紙の少なくとも一方に白色顔料等を添加したポリオレフィン樹脂被覆層を有する樹脂被覆紙（いわゆるRCペーパー）、ポリエチレンテレフタレートに白色顔料を添加してなるいわゆるホワイトベツトが好ましい。

【0033】上記支持体と空隙層の接着強度を大きくする等の目的で、空隙層の塗布に先立って、支持体にコロナ放電処理や下引処理等を行うことが好ましい。さらに、本発明の記録用紙は必ずしも無色である必要はなく、着色された記録用紙であってもよい。

【0034】本発明のインクジェット記録用紙では原紙支持体の両面をポリエチレンでラミネートした紙支持体を用いることが、記録画像が写真画質に近く、しかも低コストで高品質の画像が得られるために特に好ましい。そのようなポリエチレンでラミネートした紙支持体について以下に説明する。

【0035】紙支持体に用いられる原紙は木材パルプを主原料とし、必要に応じて木材パルプに加えてポリプロピレンなどの合成パルプあるいはナイロンやポリエステルなどの合成繊維を用いて抄紙される。木材パルプとしてはLBKP、LBSP、NBKP、NBSP、LDP、NDP、LUKP、NUKPのいずれも用いることが出来るが短繊維分の多いLBKP、NBSP、LBSP、NDP、LDPをより多く用いることが好ましい。但し、LBSPおよびまたはLDPの比率は10質量%以上、70質量%以下が好ましい。

【0036】上記パルプには不純物の少ない化学パルプ（硫酸塩パルプや亜硫酸塩パルプ）が好ましく用いられ、又、漂白処理を行って白色度を向上させたパルプも有用である。

【0037】原紙中には、高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等のサイズ剤、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどの白色顔料、スターチ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の紙力増強剤、蛍光増白剤、ポリエチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、4級アンモニウム等の柔軟化剤などを適宜添加することが出来る。



【0038】抄紙に使用するパルプの濾水度は、CSFの規定で200～500mlが好ましく、また、叩解後の繊維長がJIS-P-8207に規定される24メッシュ残分の質量%と42メッシュ残分の質量%との和が30乃至70%が好ましい。なお、4メッシュ残分の質量%は20質量%以下であることが好ましい。

【0039】原紙の坪量は、30乃至250gが好ましく、特に50乃至200gが好ましい。原紙の厚さは40乃至250μmが好ましい。

【0040】原紙は抄紙段階または抄紙後にカレンダー10 処理して高平滑性を与えることも出来る。原紙密度は0.7乃至1.2g/m<sup>2</sup>(JIS-P-8118)が一般的である。更に原紙剛度はJIS-P-8143に規定される条件で20乃至200gが好ましい。

【0041】原紙表面には表面サイズ剤を塗布しても良く、表面サイズ剤としては前記原紙中添加できるサイズと同様のサイズ剤を使用できる。

【0042】原紙のpHは、JIS-P-8113で規定された熱水抽出法により測定された場合、5～9であることが好ましい。

【0043】原紙表面および裏面を被覆するポリエチレンは、主として低密度のポリエチレン(LDPE)および/または高密度のポリエチレン(HDPE)であるが他のLLDPEやポリプロピレン等も一部使用することが出来る。

【0044】特に、空隙層側のポリエチレン層は写真用1 印画紙で広く行われているようにルチルまたはアナターゼ型の酸化チタンをポリエチレン中に添加し、不透明度および白色度を改良したものが好ましい。酸化チタン含有量は、ポリエチレンに対して通常3～20質量%、好ましくは4～13質量%である。

【0045】ポリエチレン被覆紙は光沢紙として用いることも、また、ポリエチレンを原紙表面上に溶融押し出してコーティングする際にいわゆる型付け処理を行って通常の写真印画紙で得られるようなマット面や絹目面を形成した物も本発明で使用できる。

【0046】原紙の表裏のポリエチレンの使用量は空隙層やバック層を設けた後で低湿および高湿下でのカールを最適化するように選択されるが、通常空隙層側のポリエチレン層が20～40μm、バック層側が10～30 40 μmの範囲である。

【0047】更に上記ポリエチレンで被覆紙支持体は以下の特性を有していることが好ましい。

【0048】1. 引っ張り強さ：JIS-P-8113で規定される強度で縦方向が2～30kg、横方向が1乃至20kgであることが好ましい

2. 引き裂き強度はJIS-P-8116による規定方法で縦方向が10～200g、横方向が20乃至200gが好ましい

3. 圧縮弾性率≧98.1MPa

4. 表面ベック平滑度：JIS-P-8119に規定される条件で20秒以上が光沢面としては好ましいが、いわゆる型付け品ではこれ以下であっても良い

5. 表面粗さ：JIS-B-0601に規定された表面粗さが、基準長さ2.5mm当たり最大高さは10μm以下であることが好ましい

6. 不透明度：JIS-P-8138に規定された方法で測定したときに80%以上、特に85～98%が好ましい

7. 白さ：JIS-Z-8729で規定されるL\*、a\*、b\*がL\*=80～95、a\*=-3～+5、b\*=-6～+2であることが好ましい

8. 表面光沢度：JIS-Z-8741に規定される60度鏡面光沢度が10～95%であることが好ましい

9. クラーク剛直度：記録用紙の搬送方向のクラーク剛直度が50～300cm<sup>2</sup>/100である支持体が好ましい

10. 中紙の含水率：中紙に対して通常2～10質量%、好ましくは2～6質量%

20 本発明の記録材料の空隙層および下引き層など必要に応じて適宜設けられる各種の親水性層を支持体上に塗布する方法は公知の方法から適宜選択して行うことが出来る。好ましい方法は、各層を構成する塗布液を支持体上に塗設して乾燥して得られる。この場合、2層以上を同時に塗布することもでき、特に全ての親水性バインダー層を1回の塗布で済ます同時塗布が好ましい。

【0049】塗布方式としては、ロールコーティング法、ロッドバーコーティング法、エアナイフコーティング法、スプレーコーティング法、カーテン塗布方法あるいは米国特許第2,681,294号公報記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法が好ましく用いられる。

【0050】請求項1に係る発明においては、支持体に対する被覆層の酸素透過率の比が1未満であることが特徴であり、好ましくは0.8～0.001であり、特に好ましくは0.5～0.001である。ただし、支持体の選択によって被覆層に適用できる化合物の種類は、必然的に制約をうけることとなる。

【0051】本発明における酸素透過率とは、ANSI (American National Standards Institute)/ASTM D-1434法 (Standard Test Methods for GAS TRANSMISSION RATE OF PLASTIC FILM AND SHEETING) に記載された方法によって測定される値であり、更に詳しくは上記規格のMethodに従い酸素ガス(23℃/相対湿度0%)を封入した二つの室の間を試験する支持体シートで隔離し、同室の酸素圧を高圧と低圧にして、ガスの透過速度を気圧変化でモニターして測定される。試験される試料は、試験の前に23±2



℃、相対湿度  $50 \pm 5\%$  の環境下に少なくとも 40 時間置かれることが必要である。

【0052】被覆層の付与方法としては、バーコーター、ロールコーター、アプリケーター、スピナー等により付与する方法が挙げられる。請求項 2 に係る発明では、被覆層の付与方法として、インクジェット記録装置を用いて行うことが特徴である。また、請求項 3 に係る発明においては、オーバーコート層を塗設した耐熱性フィルムの塗設側を記録面と重ね合わせ加熱して、耐熱性フィルムを剥離し、転写オーバーコート層を付与する方法を用いることが特徴である。

【0053】また被覆層付与後、乾燥、成膜を促進する目的で熱、風、UV 光、マイクロ波、赤外線等のエネルギーを必要に応じて被覆層表面に与えることができる。

【0054】加熱成膜により被覆層を形成する樹脂としては、熱可塑性樹脂あるいは熱溶融性樹脂が挙げられる。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレンテレフタレート、エチレン／塩化ビニル共重合体、クマロン樹脂、ケトン樹脂、ブタジエン樹脂等が挙げられる。

【0055】光照射により被覆層を形成する樹脂としては、紫外線照射により硬化し実質的に透明な樹脂層を形成するものが好ましく、例えば紫外線硬化性のプレポリマーと重合開始剤とを主成分とする組成物によって形成することができる。紫外線硬化性のプレポリマーとしては、1 分子内にエポキシ基を 2 個以上含有するプレポリマーを挙げることができる。このようなプレポリマーとしては、たとえば脂環式ポリエポキシド類、多塩基類のポリグリシジルエステル類、多価アルコールのポリグリシジルエーテル類、ポリオキシアルキレングリコールのポリグリシジルエーテル類、芳香族ポリオール、芳香族ポリオールのポリグリシジルエーテル類の水素添加化合物類、ウレタンポリエポキシ化合物及びエポキシ化ポリブタジエン類が挙げられる。これらのプレポリマーはその一種を単独で使用することもできるし、またその二種以上を混合して使用することもできる。

【0056】紫外線硬化性塗布液中のエポキシ基を 1 分子内に 2 個以上有するプレポリマーの含有量は 70 質量%以上であることが好ましい。紫外線硬化性化合物としては前記プレポリマー以外にエポキシ系樹脂、ラジカル重合性の化合物、例えば単官能性あるいは多官能性アクリレート化合物を挙げることができる。前記重合開始剤としては、カチオン重合開始剤が好ましく、具体的には芳香族オニウム塩を挙げることができる。この芳香族オニウム塩として、周期表第 V a 族元素の塩例えばホスホニウム塩（例えばヘキサフルオロリン酸トリフェニルフェナシルホスホニウムなど）、第 VI a 族元素の塩例えば

スルホニウム塩（例えばテトラフルオロほう酸トリフェニルスルホニウム、ヘキサフルオロリン酸トリフェニルスルホニウム、ヘキサフルオロリン酸トリス（4-チオメトキシフェニル）、スルホニウム及びヘキシサフルオロアンチモン酸トリフェニルスルホニウムなど）、及び第 VIII a 族元素の塩例えばヨードニウム塩（例えば塩化ジフェニルヨードニウムなど）を挙げることができる。

【0057】カチオン重合開始剤の紫外線硬化性塗布液の含有量は、3～20 質量%が好ましく、特に 5～12 質量%が好ましい。カチオン重合開始剤の含有量がコーティング剤の 1 質量%を越えないときには、紫外線を照射したときに硬化速度が極端に遅くなることがあり好ましくない。紫外線硬化性塗布液中には、さらに油類（特にシリコン油）、シリコーン-アルキレンオキシド共重合体のような界面活性剤、シリコン油含有エポキシド類、3M 社から市販されている FO-171 及び 3M 社から市販されている FO-430、大日本インキ株式会社の Megafac、F-141 のようなフルオロカーボン界面活性剤を含有させてもよい。

【0058】この紫外線硬化性塗布液中にはさらに、たとえばスチレン、パラメチルスチレン、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル等のビニル単量体やセルロース系、熱可塑性ポリエステル、フェニルグリシジルエーテル、ケイ素含有モノエポキシド、ブチルグリシジルエーテル等のモノエポキシド等が、効果を阻害しない程度に含有されていてもよい。

【0059】また、この紫外線硬化性塗布液中には、不活性成分として例えばタルク、炭酸カルシウム、アルミナ、シリカ、マイカ、硫酸バリウム、炭酸マグネシウム、ガラス等の充填剤、染料、顔料、増粘剤、可塑剤、安定剤、レベリング剤、カップリング剤、粘着付与剤、シリコン基含有活性剤、フルオロカーボン基含有表面活性剤等の濡れ向上剤、その他の各種添加剤、さらに紫外線硬化性塗布液の塗布中における流動性を改良することを目的として、前記カチオン重合剤とほとんど反応しないアセトン、メチルエチルケトン、メチルクロライド等の少量の溶剤を含有させてもよい。

【0060】請求項 2 に係る発明においては、被覆層の付与方法としてインクジェット記録装置を用いて被覆液の吐出する方法を用いることが特徴である。特に被覆層の付与のためにコーターユニットを記録装置以外に組み込むことを想定すると、装置の大型化を招くことになり、装置のコンパクト化には有効な手段となる。インクジェット用ヘッドからの吐出を想定した場合、水溶性光硬化樹脂がインクとの相溶性、ヘッドからの吐出性の観点から有効である。水溶性光硬化樹脂としては多価アルコール系、ポリエステル系、ポリウレタン系の各種化合物を使用することができる。

【0061】上記硬化樹脂の硬化には紫外線照射が必要となるが、ここで紫外線というとき、これは紫外線域の

光を意味するばかりでなく、紫外線域の光を含む光線をも含むという意味である。従って、紫外線の照射として、太陽光線の照射、低圧水銀灯の照射、高圧灯の照射、超高圧水銀灯の照射、カーボンアーク灯の照射、メタルハライドランプによる照射、キセノンランプの照射等を挙げることができる。

【0062】紫外線を照射するときの雰囲気としては、空気、窒素ガス、炭酸ガス等の不活性ガス雰囲気が好ましい。紫外線の照射時間としては、紫外線領域の照射光源の種類によって相違するのであるが、通常0.5秒～5分、好ましくは3秒～2分である。通常照射時間の短いときには大型の光源を必要とし、照射時間が長い場合は照射強度の小さい光源を使用することもできる。もっとも、照射強度の小さな光源では硬化作用時間も大きくなり、製造工程上有利ではない。

【0063】尚、硬化に際しては、紫外線の照射時または、照射の前後において、塗布膜を加熱すると硬化時間の短縮を図ることができる。そのような加熱をする場合、加熱温度は30～80℃が好ましい。紫外線照射前においては、加熱時間は1分～120分が好ましい。

【0064】請求項2に係る発明においては、記録材料に画像形成後空隙層及び画像表面を被覆する被覆層を付与する方法として、インクジェット記録装置により吐出され、記録材料表面に付与する方法を用いることが特徴であるが、その際の被覆液は、通常のインク同様に媒体表面の濡れ性を良好にしたり、インクジェットノズルからの吐出を安定化させる目的で、25℃において、250～500μN/cm、好ましくは280～400μN/cmの範囲の表面張力を有することが好ましい。また粘度としては、25℃において2～10cPが好ましく、更に好ましくは2.5～8cPである。

【0065】本発明のインクジェット記録方法で使用するインクジェットヘッドはオンデマンド方式でもコンティニュアス方式でも構わない。また吐出方式として、は電気-機械変化方式（例えばシングルキャピティ型、ダブルキャピティ型、ベンダー型、ピストン型、シェアモード型、シェアードウォール型等）、電気-熱変換方式（例えば、サーマルインクジェット型、バブルジェット型）、静電吸引方式（例えば、電界制御型、スリットジェット型等）及び放電方式（例えばスパークジェット型等）などを具体的な例としてあげることができるが、いずれの吐出方式を用いても構わない。

【0066】被覆液は被覆層を均一に記録材料表面に付与することが必要であり、敢えて小液滴化する必要はなく、液滴容量として100ピコリットル以下であればよい。

【0067】請求項3に係る画像記録表面に被覆層を付与する方法として、被覆層を耐熱性フィルムを介して熱転写して付与することが挙げられる。被覆層を形成するため樹脂としては、前記の被覆層を形成するために挙げ

た化合物を使用することができる。

【0068】転写被覆層の厚さとしては、画像表面の耐擦過性や光沢感を考えると3～10μm程度が好ましい。

【0069】また、転写被覆層を付与するためには、耐熱性フィルムに被覆樹脂層を塗布した被覆転写シートを用いることが好ましい。耐熱フィルムは少なくともオーバーコート樹脂の軟化点よりも高い温度の耐熱性を有するシートであることが好ましく、具体的にはポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリアミドフィルム、ポリイミドフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、アルミなどの金属箔が好ましい。また、耐熱性フィルムの厚さは転写密着性、熱伝導性を考慮すると5～50μmが好ましい。

【0070】本発明に係る画像形成のためのインクジェット記録用インクは、一般にインクジェット記録に適性を有するものであれば、染料あるいは顔料の何れでもよい。

【0071】染料としては水溶性直接染料、酸性染料、反応性染料、塩基性染料等が挙げられ、これらを単独あるいは複数種類を併用しても良い。これらの染料は、所望に応じて適宜選択して使用される溶媒中に溶解して使用する。以下に代表的染料を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0072】〈直接染料〉

C. I. ダイレクトイエロー：1、4、8、11、12、24、26、27、28、33、39、44、50、58、85、86、100、110、120、132、142、144

C. I. ダイレクトレッド：1、2、4、9、11、13、17、20、23、24、28、31、33、37、39、44、47、48、51、62、63、75、79、80、81、83、89、90、94、95、99、220、224、227、243

C. I. ダイレクトブルー：1、2、6、8、15、22、25、71、76、78、80、86、87、90、98、106、108、120、123、163、165、192、193、194、195、196、199、200、201、202、203、207、236、237

C. I. ダイレクトブラック：2、3、7、17、19、22、32、38、51、56、62、71、74、75、77、105、108、112、117、154

〈酸性染料〉

C. I. アシッドイエロー：2、3、7、17、19、23、25、29、38、42、49、59、61、72、99

C. I. アシッドオレンジ：56、64

C. I. アシッドレッド：1、8、14、18、26、

3.2、37、42、52、57、72、74、80、87、115、119、131、133、134、143、154、186、249、254、256

C. I. アシッドバイオレット：11、34、75

C. I. アシッドブルー：1、7、9、29、87、126、138、171、175、183、234、236、249

C. I. アシッドグリーン：9、12、19、27、41

C. I. アシッドブラック：1、2、7、24、26、48、52、58、60、94、107、109、110、119、131、155

〈反応性染料〉

C. I. リアクティブイエロー：1、2、3、13、14、15、17、37、42、76、95、168、175

C. I. リアクティブレッド：2、6、11、21、22、23、24、33、45、111、112、114、180、218、226、228、235

C. I. リアクティブブルー：7、14、15、18、19、21、25、38、49、72、77、176、203、220、230、235

C. I. リアクティブオレンジ：5、12、13、35、95

C. I. リアクティブブラウン：7、11、33、37、46

C. I. リアクティブグリーン：8、19

C. I. リアクティブバイオレット：2、4、6、8、21、22、25

C. I. リアクティブブラック：5、8、31、39

〈塩基性染料〉

C. I. ベーシックイエロー：11、14、21、32

C. I. ベーシックレッド：1、2、9、12、13

C. I. ベーシックバイオレット：3、7、14

C. I. ベーシックブルー：3、9、24、25

本発明のインクに用いることの出来る染料としては、この他にキレート染料及びいわゆる銀色素漂白法感光材料（例えばチバガイギー製チバクローム）に用いられるアゾ染料を挙げることが出来る。キレート染料に関しては例えば英国特許第1,077,484号の記載を参考にすることが出来る。銀色素漂白法感光材料アゾ染料に関しては、例えば英国特許第1,039,458号、同第1,004,957号、同第1,077,628号、米国特許第2,612,448号の記載を参考にすることが出来る。

【0073】本発明の記録材料に用いる水溶性染料の含有量は、インク全質量に対して、1～10質量%であるのが好ましい。

【0074】本発明のインクに用いることができる水溶性有機溶媒としては、炭素数1～4のアルキルアルコ

ル類（例えばメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等）、アミド類（例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等）、ケトンあるいはケトアルコール類（例えばアセトン、ジアセトンアルコール等）、エーテル類（例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン等）、ポリアルキレングリコール類（例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等）、アルキレン基が2～6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類（例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等）、グリセリン、多価アルコールの低級アルキルエーテル類（エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチル（またはエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（またはエチル）エーテル等）等が挙げられる。これら水溶性有機溶剤の中でも、ジエチレングリコール等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチル（またはエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルは好ましいものである。

【0075】インク中の上記水溶性有機溶剤の含有量は、一般にはインク全質量に対して質量%で10～70%の範囲とされる。

【0076】本発明のインクには、吐出後のインク液滴の被記録材中への浸透を加速するために界面活性剤を使用することができる。用いることができる界面活性剤としては、インクに対して保存安定性等の悪影響を及ぼさないものであれば限られるものではない。

【0077】また、本発明においては電気伝導度調節剤を用いることもでき、電気伝導度調節剤としては、例えば塩化カリウム、塩化アンモニウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、塩化ナトリウムなどの無機塩や、トリエタノールアミンなどの水溶性アミンがある。

【0078】本発明のインクにおいては、吐出安定性、プリントヘッドやインクカートリッジ適合性、保存安定性、画像保存性、その他の諸性能向上の目的に応じて、さらに粘度調整剤、比抵抗調整剤、皮膜形成剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、退色防止剤、防錆剤、防腐剤等を添加することもできる。

【0079】本発明に使用される顔料としては、従来公知の有機及び無機顔料が使用できる。例えばアゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料等のアゾ顔料や、フタロシアニン顔料、ペリレン及びベリレン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロニ顔料等の多環式顔料や、塩基性染料型レーキ、酸性染料型レーキ等の染料レーキや、ニ

トロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、昼光蛍光顔料等の有機顔料、カーボンブラック等の無機顔料が挙げられる。

【0080】具体的な有機顔料を以下に例示する。マゼンタまたはレッド用の顔料としては、C. I. ピグメントレッド2、C. I. ピグメントレッド3、C. I. ピグメントレッド5、C. I. ピグメントレッド6、C. I. ピグメントレッド7、C. I. ピグメントレッド15、C. I. ピグメントレッド16、C. I. ピグメントレッド48:1、C. I. ピグメントレッド53:1、C. I. ピグメントレッド57:1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド123、C. I. ピグメントレッド139、C. I. ピグメントレッド144、C. I. ピグメントレッド149、C. I. ピグメントレッド166、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド178、C. I. ピグメントレッド222等が挙げられる。

【0081】オレンジまたはイエロー用の顔料としては、C. I. ピグメントオレンジ31、C. I. ピグメントオレンジ43、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー13、C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー15、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー93、C. I. ピグメントイエロー94、C. I. ピグメントイエロー138等が挙げられる。

【0082】グリーンまたはシアン用の顔料としては、C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピグメントブルー15:2、C. I. ピグメントブルー15:3、C. I. ピグメントブルー16、C. I. ピグメントブルー60、C. I. ピグメントグリーン7等が挙げられる。

【0083】本発明に使用される顔料分散剤としては、例えば高級脂肪酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルエステル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、スルホコハク酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、グリセリンエステル、ソルビタンエステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、アミノオキシド等の活性剤、あるいはスチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン誘導体、アクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸、フマル酸誘導体から選ばれた2種以上の単量体からなるブロック共重合体、ランダム共重合体およびこれらの塩をあげることができる。

【0084】顔料の分散方法としては、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテータ、ヘンシェルミキサ、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、湿式ジェットミル、ペイントシェーカ

一等各種を単独または適宜組み合わせ用いることができる。

【0085】本発明の顔料分散体の粗粒子成分を除去する目的で、遠心分離装置を使用すること、フィルターを使用することも好ましく用いられる。

【0086】本発明のインクに使用する顔料分散体の平均粒径は10nm以上100nm以下であることが好ましく、10nm以上50nm以下がより好ましい。顔料分散体の平均粒径が100nmを越えると光沢メディアに記録した画像では著しい光沢感の劣化が起こり、トランスペアレンシーメディアに記録した画像では著しい透明感の劣化が起こる。また、顔料分散体の平均粒径が10nm未満になると顔料分散体の安定性が悪くなりやすく、インクの保存安定性が劣化しやすくなる。

【0087】顔料分散体の粒径測定は、光散乱法、電気泳動法、レーザードップラー法等を用いた市販の粒径測定機器により求めることが出来る。また、透過型電子顕微鏡による粒子像撮影を少なくとも100粒子以上に対して行い、この像をImage-Pro (メディアサイバネティクス製)等の画像解析ソフトを用いて統計的処理を行うことによっても求めることが可能である。

【0088】本発明で用いることのできる光沢の評価法としては、写像性測定装置を用いた光沢評価法が好ましい。これは、測定物に光を入射し、一定角度で反射する光を光学櫛を通して感知し、その櫛の像の鮮明さ (Image Clarity: C値) を定量化する装置である。

【0089】C値は以下に示す関係式によって表される。

$$C \text{ 値 } (\%) = (M - m) / (M + m) \times 100$$

M: 櫛の像の明部の最大反射率

m: 櫛の像の暗部の最小反射率

写像性評価装置としては、JIS H8686 アルミニウム及びアルミニウム合金の陽極電極の光沢測定法として採用されている評価装置を用いることができる。通常の光沢評価には変角光沢度計が用いられるが、これによる測定では、染料インクによる記録画像に対して、光沢感が劣る顔料インクによる記録画像の光沢度値が大きくなる現象が発生する。これは、染料インクはインクジェット記録材料のインク吸収層に浸透し、記録前後での表面の平滑性にはほとんど影響を与えない。一方、顔料インクは記録材料表面に吐出された後にインク溶剤はインク吸収層に浸透するが、顔料粒子自身は記録材料表面に積層する。変角光沢度計による顔料インク記録画像の光沢度値が高いのは、画像表面というマクロ的な視点で見ると、染料インクに比べ透明性が低い分、光沢感の劣化を感じるが、ミクロな視点では入射する光に対して顔料粒子表面での光学的反射が大きくなるためと推定できる。

【0090】本発明のインクジェット記録材料の空隙層

および必要に応じて設けられるその他の構成層には、前記した以外に各種の添加剤を添加することが出来る。

【0091】例えば、ポリスチレン、ポリアクリル酸エステル類、ポリメタクリル酸エステル類、ポリアクリルアミド類、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、またはこれらの共重合体、尿素樹脂、またはメラミン樹脂等の有機ラテックス微粒子、流動パラフィン、ジオクチルフタレート、トリクレジルホスフェート、シリコンオイル等の油滴微粒子、カチオンまたはアニオンの各種界面活性剤、特開昭57-74193号公報、同57-87988号公報及び同62-261476号公報に記載の紫外線吸収剤、特開昭57-74192号、同57-87989号公報、同60-72785号公報、同61-146591号公報、特開平1-95091号公報及び同3-13376号公報等に記載されている退色防止剤、特開昭59-42993号公報、同59-52689号公報、同62-280069号公報、同61-242871号公報および特開平4-219266号公報等に記載されている蛍光増白剤、硫酸、リン酸、クエン酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等のpH調整剤、消泡剤、防腐剤、増粘剤、帯電防止剤、マット剤等の公知の各種添加剤を含有させることもできる。

#### 【0092】

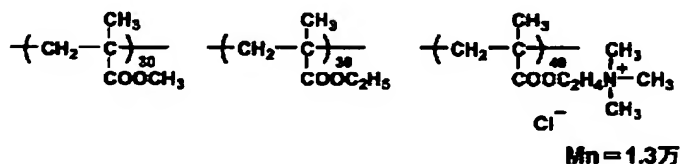
【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。尚、実施例中における%表示は、特に断りのない限り質量%を表す。

#### 【0093】実施例1

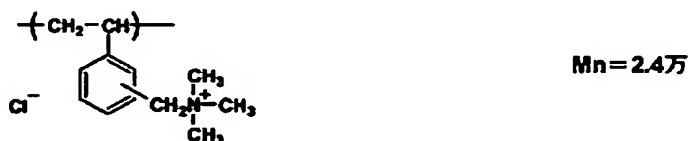
##### 《各種分散物の調製》

(酸化チタン分散液-1の調製) 平均粒径が約0.25  $\mu\text{m}$ の酸化チタン(石原産業社製: W-10) 20kgを、pH7.5のトリポリリン酸ナトリウム150g、ポリビニルアルコール(クラレ株式会社: PVA235、平均重合度3500) 500g、カチオン性ポリマー(P-1) 150g及びサンノブコ株式会社の消泡剤SN381を10g含む水溶液90リットルに添加し、高圧ホモジナイザー(三和工業株式会社製)で分散した \*

##### カチオン性ポリマー(P-1)



##### カチオン性ポリマー(P-2)



\*後、全量を純水で100リットルに仕上げ、均一な酸化チタン分散液-1を得た。

【0094】(シリカ分散液-1の調製) 1次粒子の平均粒径が約0.007  $\mu\text{m}$ の気相法シリカ(日本アエロジル工業株式会社: A300) 125kgを三田村理研工業株式会社製のジェットストリーム・インダクターミキサーTDSを用いて、硝酸でpHを2.5に調整した620リットルの純水中に室温で吸引分散した後に、全量を694リットルに純水で仕上げた。この分散液を希釈し、シリカ粒子を電子顕微鏡写真で撮影したところ、ほとんどのシリカ粒子が0.01  $\mu\text{m}$ 以下のサイズであり1次粒子まで分散されていることを確認した。

【0095】(シリカ分散液-2の調製) カチオン性ポリマー(P-2) 1.41kg及びエタノール4.2リットルを含むpHが2.3の溶液18リットルに、25~30℃の温度範囲で前記シリカ分散液-1の69.4リットルを攪拌しながら20分かけ添加し、ついでホウ酸260gとホウ砂230gを含むpH7.3の水溶液7.0リットルを約10分かけて添加し、次いで消泡剤SN381を1g添加した。この混合液を三和工業株式会社製高圧ホモジナイザーで24.5MPaの圧力で2回分散し、全量を純水で97リットルに仕上げ、ほぼ透明な平均粒径が0.007  $\mu\text{m}$ のシリカ粒子よりなるシリカ分散液-2を調製した。

【0096】(蛍光増白剤分散液-1の調製) チバガイギー株式会社製の油溶性蛍光増白剤UIVITEX-OBを400g、ジイソデシルフタレートを9000g及び酢酸エチル12リットルを混合、加熱溶解し、これに酸処理ゼラチン3500g、カチオン性ポリマー(P-2)、サポニン50%水溶液6000mlを含む水溶液65リットルに添加、混合して三和工業株式会社製の高圧ホモジナイザーで24.5MPaの圧力で3回乳化分散し、次いで減圧下で酢酸エチルを除去した後、全量を100リットルに仕上げた。この分散液のpHは約5.3であった。

【0097】  
【化1】

【0098】《塗布液の調製》第1層、第2層、第3層の塗布液を、以下の手順で調製した。

\* 0 ml に、40℃で攪拌しながら以下の添加物を順次混合し、第1層塗布液を調製した。

【0099】(第1層塗布液) シリカ分散液-2の60\*

【0100】

ポリビニルアルコール (クラレ工業株式会社製: PVA235

(平均重合度: 3500) の7%水溶液 194.6 ml

蛍光増白剤分散液-1 25 ml

酸化チタン分散液-1 33 ml

ラテックスエマルジョン (第一工業株式会社製: AE-803)

18 ml

純水で全量を1000 ml に仕上げた。塗布液 pH は約 10\* 0 ml に、40℃で攪拌しながら以下の添加剤を順次混合し、第2層塗布液を調製した。

【0101】(第2層塗布液) シリカ分散液-2の65\*

【0102】

ポリビニルアルコール (クラレ工業株式会社製: PVA235

(平均重合度: 3500) の7%水溶液 201.6 ml

蛍光増白剤分散液-1 35 ml

褪色防止剤-1の5%水溶液 20 ml

純水で全量を1000 ml に仕上げた。塗布液 pH は約 4.4 であった。

★した。

【0103】なお、褪色防止剤-1の5%水溶液は、

0 ml に、40℃で攪拌しながら以下の添加剤を順次混

N, N-ジスルホエチルヒドロキシアミン-2ナトリウ

20 合し、第3層塗布液を調製した。

ム塩 5 g を、カチオン性ポリマー (P-2) 3 g 含む 9

【0105】

0 ml の水に溶解し、全量を100 ml に仕上げて調製★

ポリビニルアルコール (クラレ工業株式会社製: PVA235

(平均重合度: 3500) の7%水溶液 201.6 ml

シリコン分散液 (東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製

: BY-22-839) 15 ml

サポニン50%水溶液 4 ml

純水で全量を1000 ml に仕上げた。塗布液の pH は約 4.5 であった。

☆ 5℃相対湿度25%の乾燥風で60秒間、50℃相対湿度25%の乾燥風で60秒間順次乾燥し、ついで20~

【0106】上記のように得られた塗布液を下記のフィルターで濾過した。第1層と第2層は東洋濾紙株式会社製フィルターTCP10で2段、第3層は東洋濾紙株式会社製フィルターTCP30で2段でそれぞれ濾過を行った。

25℃、相対湿度が40~60%の雰囲気下で2分間調湿して試料を巻き取り記録材料Aを作製した。

【0107】《塗布及び記録材料の作製》両面をポリエチレンで被覆し、空隙層面側のポリエチレン中にはポリエチレンに対して13%のアナターゼ型酸化チタンを含有した膜厚220 μmの紙支持体上に、第1層(50 μm)、第2層(100 μm)、第3層(50 μm)の順になるように各層を塗布し、空隙層を形成した。なお、括弧内の数値は、それぞれ湿潤膜厚を示し、第1層~第3層は同時に塗布を行った。詳しくは、それぞれの塗布液を40℃で3層式スライドホッパーを用いて塗布を行い、塗布直後に0℃に保たれた冷却ゾーンで20秒冷却した後、25℃相対湿度15%の乾燥風で60秒間、4☆

【0108】次に、記録材料Aにおけるポリエチレン被覆した紙支持体に代えて、三酢酸セルロースフィルム(以降、TACと略す)を用いた以外は同様にして記録材料Bを作製した。

【0109】更に、記録材料Aにおけるポリエチレン被覆した紙支持体に代えて、硫酸バリウム含有ポリエチレンテレフタレート(以降、PETと略す)と紙支持体とを貼り合わせた支持体を用いた以外は同様にして記録材料Cを作製した。

【0110】《記録材料への画像記録と被覆層の付与》(シアン染料インクの調製) 以下の添加物を順次混合して、シアン染料インクを調製した。

【0111】

C. I. ダイレクトブルー199 5.0 g

プロキセルGXL (D) (ゼネカ社製) 0.1 g

エチレングリコール 30 g

イオン交換水にて100 ml に仕上げた。

添加物を順次混合して、シアン顔料分散インクを調製し

【0112】(シアン顔料分散インクの調製) 以下の添 50 た。

【0113】

C. I. ピグメントブルー15:3  
デモールC (花王株式会社製)  
ジェチレングリコール  
イオン交換水

を混合し、0.3mmのジルコニアビーズを体積率で60%充填した横型ビーズミル(アシザワ(株)製 システムゼータミニ)を用いて分散した後、20,000rpmで30分遠心分離処理を行い、シアン顔料分散インクを得た。なお、シアン顔料分散物の平均粒径は55nmであった。

【0114】(記録材料への画像記録)ノズル粒径20μm、駆動周波数12kHz、1色当りのノズル数128、同色ノズル密度180dpiであるピエゾ型ヘッドを搭載し、最大記録密度720×720dpiのオンデマンド型のインクジェットを使用して、上記のシアン染料インクにより、反射支持体試料である記録材料A、Cに対しては反射濃度1.0を、また透過型支持体試料である記録材料Bに対しては透過濃度1.0を与える均一画像パターンを記録した。なお、本発明におけるdpiとは、1インチすなわち2.54cm当たりのドット数を表す。

【0115】(被覆層の付与)記録材料A~Cに上記の如く画像を記録した後に、表1に示す化合物を乾燥膜厚が5μmになるようにワイヤーバーを用いて塗布し、被覆層を形成した。なお、表1中、UA-W2A及びUA-7200は、それぞれ新中村化学工業株式会社製のウレタン系水溶性UV硬化樹脂である。

【0116】また、被覆層の形成において、試料101A~104A、101B~104B、101C~104Cは、120℃で20分乾燥させ、また試料105A、106A、105B、106B、105C、106Cについては照射量100mJ/cm<sup>2</sup>、走査速度10cm/sの高圧水銀灯ランプを照射し、UV樹脂を硬化させ被覆層を形成した。また、試料105A、106A、105B、106B、105C及び106Cは、開始剤としてIRGACURE2959(CibaSpecialty Chemicals社製)を40℃に加熱したエタノールに溶解し、UV硬化樹脂に対して5%になるように予め被覆液中に含有させた。

【0117】《各特性の評価》以上のようにして作製した各被覆層形成済み試料について、以下の評価を行った。

【0118】(酸素透過率の測定)酸素透過率の測定は、ANSI/ASTM D-1434法(Standard Test Methods for GAS TRANSMISSION RATE OF PLASTIC FILM AND SHEETING)に記載さ

100g  
63g  
100g  
125g

れた方法によって測定し、詳しくは上記規格のMethodに従い酸素ガス(23℃/相対湿度0%)を封入した二つの室の間を試験する支持体シートで隔離し、同室の酸素圧を高圧と低圧にして、ガスの透過速度を気圧変化でモニターして測定した。更に詳しくは、ANSI規格の評価法に従い23℃で予め空隙層を付与する前の支持体のみの酸素透過率の測定を行い、同時に表1に示す被覆層形成に用いる化合物のみを別途製膜し、その酸素透過率を測定した。なお、表1には、支持体に対する被覆層の酸素透過率比で示した。

【0119】(耐光性の評価)各被覆層形成済み試料を、キセノンフェードメーターを用いて、100時間光照射し、光照射後の濃度を反射支持体(支持体A及びC)を用いて作製した記録材料の場合には反射濃度を、透明支持体(支持体B)を用いて作製した記録材料の場合には透過濃度を測定し、光照射前の濃度に対する光照射後の濃度の比率を色素残存率として求め、それを耐光性変化率(%)として表1に示した。

【0120】(室内褪色性の評価)各被覆層形成済み試料を、平均温度23℃平均湿度が40%の室内で直射日光が当たらない壁際に2週間貼り付けた。室内放置前後の濃度を、反射支持体を用いて作製した記録材料の場合には反射濃度を、透明支持体を用いて作製した記録材料の場合には透過濃度を測定し、室内放置前の濃度に対する放置後の濃度の比を色素残存率として求め、表1に示した。

【0121】(写像性の評価)記録材料上にオンデマンド型インクジェットプリンタを用いて上記組成シアンインクの記録液で反射濃度が約1.0になるように印字した後、被覆層を付与する前後での写像性評価を行った。各々の試料について、写像性測定装置(ICM-1DP:スガ試験機社製)により、反射角60°、光学縞巾2mmのデータを用いて、C値(Image Clarity)を測定し、下式により写像性の変化率を算出し、その結果を表1に示した。

【0122】C値変化率(%)=被覆層付与後のC値-被覆層付与前のC値/被覆層付与前のC値×100

また、記録材料への画像記録としてシアン染料インクに代えてシアン顔料分散インクを用いて、上記と同様な方法で各評価を行った。

【0123】

【表1】



試料番号	(記録材料) 支持体構成	被覆層化合物	被覆／支持体 酸素透過率比 (%)	C値 変化率 (%)	耐光性 変化率 (%)	室内褪色性 変化率 (%)	備 考
101A	(記録材料A) ポリエチレン + 紙	ポリプロピレン	0.867	15	86	84	本発明
102A		ポリウレタン	0.003	31	90	84	本発明
103A		ポリビニルアルコール	0.003	37	92	88	本発明
104A		エチルセルロース	5.61	13	80	59	比較例
105A		U A - W 2 A	0.041	21	85	88	本発明
106A		U A - 7 2 0 0	0.026	24	82	82	本発明
101B	(記録材料B) トリアセチル セルロース	ポリプロピレン	8.52	20	67	70	比較例
102B		ポリウレタン	0.033	40	79	84	本発明
103B		ポリビニルアルコール	0.034	36	83	81	本発明
104B		エチルセルロース	55.1	10	79	61	比較例
105B		U A - W 2 A	0.401	41	84	80	本発明
106B		U A - 7 2 0 0	0.251	26	77	77	本発明
101C	(記録材料C) ポリエチレン テレフタレート + 紙	ポリプロピレン	112	8	55	59	比較例
102C		ポリウレタン	0.428	40	88	77	本発明
103C		ポリビニルアルコール	0.441	35	78	85	本発明
104C		エチルセルロース	724	11	62	59	比較例
105C		U A - W 2 A	5.26	17	79	67	比較例
106C		U A - 7 2 0 0	3.29	20	72	56	比較例

【0124】表1より明らかなように、紙支持体にポリエチレンを貼り合わせた支持体に被覆層を付与した試料101A～106Aのうち、エチルセルロースを被覆した試料104Aは酸素透過率比が1以上であり、C値変化率、耐光性は他の水準と大きく劣っていないが、室内褪色性が著しく劣化し、画像保存性と光沢の両立が困難であることが判る。一方、TAC支持体に被覆層を付与した試料101B～106Bでは、ポリプロピレンを被覆した試料101B、エチルセルロースを被覆した試料104Bは共に酸素透過率比が1以上の極めて高い値であり、これに伴ってC値の上昇巾が小さく、また室内褪色性の低下も大きい。一方、本発明に係る酸素透過率比が1以下の水準は、C値の上昇巾が大きく、また耐光性及び室内褪色性での濃度変動が小さいことがわかる。

【0125】PETに紙を貼り合わせた複合支持体においても、同様の傾向を示し、本発明に係る酸素透過率比が1以下の水準は、C値上昇巾、耐光性及び室内褪色性の各評価項目について優れた性能を示していることがわかる。

【0126】また、シアン染料インクに代えてシアン顔料分散インクを用いて上記と同様の評価を行ったところ、室内褪色性評価での濃度低下の割合は染料インクに比べ小さいものの、上記評価と同様に、酸素透過率比の値が1より小さい本発明に係る水準は、C値上昇巾、耐

光性及び室内褪色性の各評価項目について優れた性能を有していることを確認することができた。

#### 【0127】実施例2

10 $\mu$ mのPETフィルム上に、転写後の被覆層の乾燥膜厚が5 $\mu$ mになるように、表2に示す各被覆層用の化合物をワイヤーバーを用いて塗布、乾燥し転写シートを作製した。

【0128】次いで、実施例1で作製した記録材料A～Cに、シアン染料インクにより反射濃度或いは透過濃度が1.0の均一濃度画像を形成させ、表2に示す各被覆層を以下に示す条件で感熱ヘッド用いて熱転写し、付与した。

#### 【0129】

主走査、副走査の線密度：8ドット/mm

記録電力：0.6W/ドット

感熱ヘッドの加熱時間：20msから0.2msまで段階的に加熱時間を調整した。

【0130】このようにして作製した被覆層形成済み試料201A～205A、201B～205B及び201C～205Cについて、実施例1と同様の方法で酸素透過率比、C値変化率、耐光性変化率、室内褪色変化率を評価し、その結果をまとめて表2に示す。

#### 【0131】

【表2】



試料番号	(記録材料) 支持体構成	被覆層化合物	被覆/支持体 酸素透過率比 (%)	C値 変化率 (%)	耐光性 変化率 (%)	室内褪色性 変化率 (%)	備 考
201A	(記録材料A) ポリエチレン + 紙	ポリエチレン	1.12	17	57	58	比較例
202A		ポリ酢酸ビニル	0.19	21	77	76	本発明
203A		ポリビニルアルコール	0.003	30	82	71	本発明
204A		ポリウレタン	0.003	32	84	88	本発明
205A		エチルセルロース	5.61	13	79	59	比較例
201B	(記録材料B) トリアセチル セルローズ	ポリエチレン	11.0	27	52	54	比較例
202B		ポリ酢酸ビニル	1.84	16	67	54	比較例
203B		ポリビニルアルコール	0.03	37	83	76	本発明
204B		ポリウレタン	0.03	33	86	87	本発明
205B		エチルセルロース	55.1	12	78	54	比較例
201C	(記録材料C) ポリエチレン テレフタレート + 紙	ポリエチレン	145	6	55	58	比較例
202C		ポリ酢酸ビニル	24.1	13	63	59	比較例
203C		ポリビニルアルコール	0.438	36	76	76	本発明
204C		ポリウレタン	0.428	32	72	82	本発明
205C		エチルセルロース	724	11	60	59	比較例

【0132】表2より明らかなように、被覆層を熱転写付与した場合も実施例1同様に、例えば本発明に係る酸素透過率比が1未満である試料202A、203A、204Aは、C値変化率が高く、また耐光性、室内褪色性共にその低下率が小さいことがわかる。

【0133】また、実施例1と同様にシアン顔料分散インクを用いて上記実施例と同様の評価をおこなったところ、やはり室内褪色評価での濃度低下の割合は染料インクに比べ小さいものの、上記評価と同様の結果を示し、酸素透過率比の値が1より小さい水準については、C値上昇中、耐光性及び室内褪色の各評価項目について優れた性能を示すことが確認できた。

\*

【0134】実施例3

表3に示す化合物よりなる被覆層を付与する方法として、被覆液をインジェットヘッドにより吐出し、乾燥膜厚が5 $\mu$ mとなるよう記録材料表面に塗設した以外は実施例1と同様にして試料301A~306A、301B~306B及び301C~306Cを作製した。ただし、インクジェットヘッドからの吐出を可能にするために、被覆液の粘度を3~5cp程度に調整した。

【0135】各試料について、実施例1と同様の評価を行い、得られた性能評価結果を表3に示す。

【0136】

【表3】

試料番号	(記録材料) 支持体構成	被覆層化合物	被覆/支持体 酸素透過率比 (%)	C値 変化率 (%)	耐光性 変化率 (%)	室内褪色性 変化率 (%)	備 考
301A	(記録材料A) ポリエチレン + 紙	ポリプロピレン	0.888	11	84	81	本発明
302A		ポリウレタン	0.003	27	89	82	本発明
303A		ポリビニルアルコール	0.004	35	89	86	本発明
304A		エチルセルロース	5.48	12	75	56	比較例
305A		UA-W2A	0.042	20	84	85	本発明
306A	(記録材料B) トリアセチル セルローズ	UA-7200	0.025	23	82	79	本発明
301B		ポリプロピレン	9.31	16	64	70	比較例
302B		ポリウレタン	0.030	34	75	79	本発明
303B		ポリビニルアルコール	0.036	30	82	76	本発明
304B		エチルセルロース	53.3	4	79	59	比較例
305B	(記録材料C) ポリエチレン テレフタレート + 紙	UA-W2A	0.415	40	83	76	本発明
306B		UA-7200	0.232	25	76	74	本発明
301C		ポリプロピレン	106	6	51	56	比較例
302C		ポリウレタン	0.434	37	87	74	本発明
303C		ポリビニルアルコール	0.423	30	75	84	本発明
304C	(記録材料C) ポリエチレン テレフタレート + 紙	エチルセルロース	772	10	59	58	比較例
305C		UA-W2A	5.01	12	75	65	比較例
306C		UA-7200	3.41	16	67	52	比較例

【0137】表3より明らかなように、酸素透過率比が 50 実施例1に比較し値は異なっているものの、水準間の相

対的な関係は実施例1と同等の結果が得られた。

【0138】全般的にC値の増加中は実施例1に比べ小さく、耐光性、室内褪色評価での濃度低下の割合も若干大きくなっているが、C値変化率、耐光性、室内褪色のいずれも実施例1と同様に酸素透過率比が、本発明に係る1未満の試料は、何れの評価項目においても優れた結果を示していることが判る。

【0139】また、実施例1と同様にシアン染料インクに代えてシアン顔料分散インクを用いて同様の評価を行ったが、室内褪色評価での濃度低下の割合はシアン染料

インクに比べ小さいものの、上記評価と同様の結果を示し、酸素透過率比の値が1より小さい本発明に係る水準は、C値上昇中、耐光性及び室内褪色の各評価項目について優れた性能を示すことが確認できた。

【0140】

【発明の効果】本発明の画像形成方法によれば、画像情報が記録された記録材料表面に支持体に対する酸素透過性の比が1未満である被覆層を付与することにより、光沢、耐光性及び室内褪色性に優れたインクジェット用記録材料の画像形成方法を提供することができた。